

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
Faculté de génie mécanique

SCA 730 Activité de recherche et mémoire

Caractérisation chimique des fibres
d'asclépiade et l'effet de différents
traitements sur son comportement

Clément Richard

Membres du jury :

Pr. Saïd Elkoun Ph.D. (directeur)

Pr. Mathieu Robert Ph.D. (co-directeur)

Pr. Mohammadreza Foruzanmehr Ph.D. (examineur externe)

Pr. Hachimi Fellouah Ph.D. (rapporteur)

Résumé français

En suivant les tendances écologiques des dernières années, les innovations visant à réduire les empreintes énergétiques se multiplient. Parmi les nombreux domaines cherchant à développer des technologies écologiques, le génie se doit de proposer des solutions viables. Depuis longtemps, les composites renforcés de fibres sont intégrés à de nombreux produits. Toutefois, beaucoup d'efforts sont déployés afin d'améliorer ces produits en terme de densité, de coût et de recyclage. La solution privilégiée repose sur la substitution des fibres synthétiques par des fibres naturelles, moins chères et moins denses. Les fibres les plus couramment utilisées sont le bois, le lin et le chanvre. D'une part à cause de la culture de ces matières qui est déjà maîtrisée, d'autre part à cause de leurs propriétés en termes de dimensions utilisables. Dans une optique écologique, le choix des fibres se doit d'être fait en fonction des matières à disposition afin de limiter les coûts de transports. Toutefois, cet échange ne se fait pas sans heurt, là où les fibres synthétiques étaient caractérisées par une forte durabilité, les fibres naturelles sont fortement sensibles à leurs environnements. L'utilisation de composés végétaux est délicate, car ils apportent une problématique sur la durabilité notamment à cause de complexité de leur structure et leur capacité à absorber l'eau. Les solutions appliquées consistent à traiter la surface de la fibre afin de limiter ce phénomène tout en renforçant l'interface avec la matrice. Ainsi la tenue des composites est améliorée de même que leurs propriétés. Au lieu de rendre la plante hydrophobe via des traitements, l'utilisation d'une plante présentant naturellement cette capacité serait un avantage. Les fibres produites dans la cosse de l'asclépiade présentent cette capacité. Présentes à l'état sauvage sous différentes variétés à travers le monde, toutes ces espèces présentent la même fibre creuse et hydrophobe. Cette fibre est encore mal connue et la littérature nébuleuse sur plusieurs aspects, mais son potentiel est certain.

L'objectif de l'utilisation de cette fibre est de proposer une alternative aux fibres synthétiques dans différents domaines qui ne sont pas nécessairement limités au génie civil. Cette fibre peut être utilisée comme isolant thermique dans le textile, absorbant pétrolier ou en panneaux pour l'isolation acoustique et thermique. Pour cela, la caractérisation de la fibre est nécessaire afin de mieux comprendre ses propriétés. Cela se traduit par une étude chimique de l'espèce considérée, *Aslégias syriaca* L., et une étude morphologique afin comprendre ses propriétés. Les résultats montrent que sa composition diffère de celle d'autres plantes usuelles, son fort taux de cire et de lignines influeraient son hydrophobicité. La principale difficulté d'utilisation est celle de la mise en forme, car sa nature de fibre creuse et courte la rend fragile et sensible aux agressions chimiques. Toutefois, la formation de voiles non tissés permet de créer un matériau léger, souple et pouvant être adapté à plusieurs applications. À partir de ce matériau mêlant fibre synthétique et fibres d'asclépiade, il est possible de former des composites par thermocompression. Ces derniers présentent des propriétés comparables à ceux pouvant être trouvés dans l'industrie automobile actuellement tout en étant moins denses. Finalement, les fibres d'asclépiade peuvent être utilisées en tant

qu'absorbant pétrolier. Les tests préliminaires montrant une forte capacité d'absorption.

Mots clés : Fibres naturelles, Asclépiade, composites, caractérisations, extraction, absorption

Remerciement

La réalisation de cette maîtrise a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui je voudrais témoigner toute ma reconnaissance.

Je voudrais tout d'abord adresser toute ma gratitude à mes directeurs, les professeurs Mathieu Robert et Saïd Elkoun, pour m'avoir accueilli dans leur équipe ainsi que pour la patience, la disponibilité et surtout les judicieux conseils dont ils ont fait preuve, qui ont contribué à alimenter ma réflexion et mon travail. Mais aussi sur les chances qu'ils m'ont laissées lors de ce parcours depuis mon stage.

Un grand merci à Patrice Cousin qui m'a prodigué de précieux conseils pendant mon temps passé ici et pour son investissement dans l'article. Son aide m'a permis d'avancer durant ces deux années.

J'adresse ma reconnaissance à tous les membres du jury pour le temps consacré à lire et à évaluer mon travail, notamment à Hachimi Fellouah qui a accepté d'être rapporteur.

Je tiens à remercier chaleureusement Florent Gauvin, pour son amitié, sa présence et le support qu'il m'a offert même après son départ.

Je remercie vivement mes superviseurs Mohammadreza Foruzanmehr et Malladi Nagalakshmaiah ainsi que l'ensemble de l'équipe de recherche, Lina Boulos, Jérémy Astruc, Babak Fathi, Sharafi Zamir Somayeh, Pierre Ovlaque, Marie Bayart, Rajini Priya Malladi, Laura Horth Lepage, Amélie Arnoult et Mohammad Javad Harirforoush, pour leur accueil et leur esprit d'équipe.

Je souhaite également à remercier l'ensemble du personnel du Centre de Caractérisation des Matériaux de l'Université de Sherbrooke, en particulier M. Charles Bertrand et M. Stéphane Gutierrez, pour leurs conseils et pour leur aide dans l'évolution du projet.

Je remercie du fond du cœur ma famille et mes amis, nouveaux et anciens, qui m'ont soutenu pendant cette période malgré les kilomètres.

Table des matières

1	Introduction.....	1
1.1	Problématique.....	2
1.2	Étude proposée.....	3
1.3	Objectif principal.....	4
1.4	Objectifs secondaires.....	4
1.5	Originalité.....	5
1.6	Organisation.....	5
2	Fibres naturelles.....	6
2.1	Introduction à la structure des fibres naturelles.....	8
2.1.1	Cellulose.....	9
2.1.2	Hémicellulose.....	10
2.1.3	Lignine.....	10
2.1.4	Extractibles.....	12
2.2	Fibres usuelles.....	12
2.2.1	Lin.....	13
2.2.2	Chanvre.....	14
2.2.3	Kénaf.....	15
2.2.4	Jute.....	16
2.2.5	Sisal.....	16
2.2.6	Bambou.....	17
2.2.7	Kapok.....	18
2.2.8	Noix de coco.....	18
2.3	Dégradation des fibres.....	19
2.4	Traitement.....	22
2.5	Applications.....	23
3	Fibres d'asclépiade pour les matériaux d'avant-garde.....	26
3.1	Mise en contexte du développement de la soie d'Amérique.....	26
3.2	Culture de la plante.....	27
3.3	Élaboration de matériaux souples.....	30
3.4	Caractéristiques de la soie.....	31
3.4.1	Caractéristique physique et morphologique.....	31
3.4.2	Composition chimique.....	32
3.4.3	Dégradation.....	34
3.5	Traitement des fibres.....	35
3.5.1	Traitements chimiques.....	36
3.5.2	Traitement physique.....	38
3.5.3	Propriétés.....	39
4	Applications de la soie en ingénierie.....	45
4.1	Panneaux.....	45

4.1.1	Semi-structurales.....	45
4.1.2	Acoustique	47
4.2	Textile.....	49
4.3	Absorption d'huile.....	50
5	Article 1 : Caractérisation chimique des composés de fibres d'asclépiade	53
5.1	Avant-propos.....	53
5.2	Abstract	54
5.3	Introduction	54
5.4	Experimental	57
5.4.1	Materials.....	57
5.4.2	Extraction.....	57
5.4.3	Characterization	60
5.5	Results and discussion.....	63
5.5.1	Composition of milkweed fiber	63
5.5.2	SEM	64
5.5.3	FTIR.....	65
5.5.4	GC-MC	67
5.5.5	XRD	69
5.6	Conclusion.....	72
6	Évaluation des capacités de l'asclépiade Syriaca	74
6.1	Méthodologie.....	74
6.1.1	Absorption d'huile	74
6.1.2	Composites.....	76
6.2	Résultats préliminaires	82
6.2.1	Propriétés générales	82
6.2.2	Absorption d'huile	87
6.2.3	Création de matériaux à base d'asclépiade : VNT et composite.....	91
6.3	Conclusion partielle.....	98
7	Conclusion	99
8	Références.....	101

Table des Illustrations

Figure 1 : Fibres naturelles [3].....	7
Figure 2 : Structure d'une fibre ligno-cellulosique inspiré de [5].....	8
Figure 3 : structure végétale.....	9
Figure 4 : structure de la cellulose [7].....	10
Figure 5 : structure de la lignine	11
Figure 6 : Polymères responsables de la dégradation de la fibre	19
Figure 7 : Perte de l'interface par absorption d'humidité	22
Figure 8 : Évolution de l'asclépiade	29
Figure 9 : État de surface de l'asclépiade Figure 10 : vue en coupe de l'asclépiade	32
Figure 11 : angle de contact	40
Figure 12 : Milkweed fiber	55
Figure 13 : SEM micrographs of milkweed fiber before and after extractions:	64
Figure 14 : FTIR of the fiber after the extractions	66
Figure 15 : FTIR of extracted components	67
Figure 16 : XPS high resolution spectra of carbon before (Raw).....	69
Figure 17 : XRD patterns of the different celluloses	70
Figure 18 : Typical deconvolution of a cellulose I diffractogram, Peak 4 corresponds to the amorphous phase, whereas the others are those of the crystalline phase.....	72
Figure 19 : DMA, sollicitation en flexion 3 points	79
Figure 20 : schéma expérimental du test de flamme adapté	81
Figure 21 : épaisseur du mur de l'asclépiade.....	83
Figure 22 : dégradation thermique de l'asclépiade par ATG courbes TG-dTG	86
Figure 23 : Tomographie d'un VNT	87
Figure 24 : Produits HydroNature pour lesquels la capacité maximale d'absorption a été calculée.....	89
Figure 25 : Coupe transversale d'un composite	91
Figure 26 : comparaison des propriétés mécaniques en flexion	93
Figure 27 : vue en coupe d'un composite 50/50, 0.8 g/cm ³ avec des lumens pleins (gauche) et écrasés (droite)	93
Figure 28 : Vue en coupe d'un composite 50/50 0.6 g/cm ³	94

Figure 29 : Délamination des fibres.....	94
Figure 30 : structure des échantillons, essais comparatifs fibre d'asclépiade/synthétique (gauche), essais comparatifs sur les manteaux (droite).....	96
Table I : Comparaison des avantages et des inconvénients pour les fibres naturelles (adaptées de Stamboulis et al. 2001 [4]).....	7
Table II : propriétés mécaniques de différentes fibres naturelles	12
Table III : Composition chimique de différentes fibres naturelles	13
Table IV : Techniques de modifications de surface des fibres	23
Table V : fibre naturelle dans l'industrie automobile [29].....	25
Table VI : Dénomination de la fibre d'asclépiade à travers le monde	28
Table VII : Composition des fibres d'asclépiade en fonction de l'espèce.....	33
Table VIII : Liquides pouvant être testés en DCA.....	41
Table IX : Densité de l'asclépiade dans la littérature	42
Table X : Steps of fiber extraction according to the procedures.....	59
Table XI : Techniques of characterization of fiber components.....	60
Table XII : Composition of milkweed fiber (wt. %)......	63
Table XIII : Infrared assignment.....	65
Table XIV : GC/MS analysis of extract E1a.....	68
Table XV : Atomic concentration (%) of carbon and oxygen on fiber surface	69
Table XVI : Crystallographic planes and peak location of the different celluloses extracted	71
Table XVII : CI (%) of different celluloses	71
Table XVIII : composition des échantillons	81
Table XIX : propriétés mécaniques des fibres d'asclépiade et des fibrilles de lin	83
Table XX : Résultats ATG.....	86
Table XXI : capacité maximale d'absorption	89
Table XXII Valeurs de % M et CMA pour les 3 matériaux en vrac.....	90
Table XXIII : CMA pour les différents produits HydroNature	90
Table XXIV : plan d'expérience pour test de flamme	96
Table XXV : récapitulatif des résultats sur les tests de flamme	97

1 Introduction

Les nouvelles lois et décrets tendent à vouloir pousser les industriels à utiliser des approches ou des matériaux plus respectueux de l'environnement. Par exemple, le pourcentage de matériaux pouvant être recyclés ou provenant de matériaux recyclés dans les véhicules automobiles ne cesse d'augmenter. Ces objectifs apportent donc de nouvelles opportunités tant du point de vue de la recherche que du point de vue technique. Les métaux et alliages ont laissés place à différentes générations de polymères à renfort de fibre (PRF) et les fibres synthétiques à des fibres naturelles. Le nombre croissant d'applications concrètes et leurs commercialisations à grande échelle dans le domaine sportif, de la construction et de l'automobile confirment cette tendance [1].

L'approche par les fibres naturelles permet de rendre les équipements plus légers, plus respectueux de l'environnement et à un coup plus avantageux. Beaucoup de compagnies et de groupes de recherches cherchent actuellement à profiter de cette tendance verte afin de développer de nouvelles façons de faire et de penser les sciences et ses applications. Les PRF sont des matériaux composites constitués d'une matrice polymère et de renfort de fibres. L'agencement et les propriétés des fibres vont fortement influencer celles du composite. Dans le cas des fibres naturelles, il est donc important de maîtriser le processus d'insertion des fibres en travaillant avec des fibres sous forme de fibrilles, de fils ou de fabriques [2].

Plusieurs fibres naturelles sont à l'étude actuellement comme le lin, le chanvre, le coton et le kéna. Ces fibres sont connues depuis longtemps et les processus de mise en forme sont maintenant maîtrisés. Cependant, ces fibres présentent des problèmes de dégradations et de tenue dans le temps dû à leur hydrophilicité, il est donc nécessaire de procéder à des traitements chimiques pour assurer la longévité du matériau. Une fibre possédant une hydrophobicité naturelle serait donc un avantage certain et permettrait de mettre en place une démarche plus respectueuse de l'environnement.

Cette fibre d'avant-garde pourrait être incarnée par les fibres végétales contenues dans les cosse de l'asclépiade. Cette plante est présente l'état sauvage dans de nombreuses régions dans l'Amérique du Nord limitant ainsi l'impact écologique de sa présence et de son transport. Sa culture pourrait également être bénéfique pour certaines espèces indigènes comme le papillon monarque. D'un point de vue économique, le développement d'une filière pourrait déboucher sur des emplois et la création de produits locaux. En plus de créer et entraîner du personnel qualifié dans le textile dans une spécialisation unique.

Cette fibre présente un lumen important lui conférant une très faible densité. Ce même lumen pourrait également l'amener à remplacer les plumes en tant qu'agent d'isolation thermique dans le domaine textile. En plus de ses excellentes capacités physiques, sa morphologie lui confère un toucher doux et soyeux, propre à la création de tissus textile tout en étant hypoallergénique. La combinaison de son lumen et de ses propriétés de surface à l'état naturel lui confère des capacités hydrophobes et lipophiles qui lui ont permis d'être commercialisé en tant qu'absorbant pétrolier. Ses propriétés la rendraient capable de combler les défauts rencontrés par les fibres naturelles tels que l'absorption d'humidité tout en étant capable d'être employée dans d'autres domaines. En définitive, la fibre d'asclépiade porte bien son nom de soie d'Amérique et pourrait, demain, devenir une valeur incontournable dans les domaines textiles, automobile, acoustique et même dans la vie quotidienne.

1.1 Problématique

La fibre d'asclépiade est une réponse possible aux problématiques actuelles des fibres naturelles. Si ses propriétés sont attirantes, elle n'est toutefois pas exempte de défauts. En tant que fibre naturelle, elle demeure sujette à la dégradation et l'eau joue un rôle important dans tous les végétaux. Les affinités avec les matrices polymères sont également peu connues de même que les mécanismes particuliers entrant en jeu à cause du lumen. Ces ensembles de paramètres devront être maîtrisés afin de parvenir à exploiter son potentiel.

Les études montrent clairement le potentiel de la soie d'asclépiade, ses avantages et ses applications possibles ont déjà été référencés. Si le marché pour ces fibres existe et que des études montrent la viabilité de ces projets, c'est à cause de sa mise en œuvre que la fibre d'asclépiade reste dans l'ombre. Pourquoi la fibre d'asclépiade est-elle si difficile à manipuler et à mettre en forme ? Principalement à cause de sa plus grande force : sa structure évidée. Sa légèreté, sa faible épaisseur et sa surface cirée lui confèrent un manque de cohésion. Pour parer à cette indépendance, la méthode la plus efficace consiste à lier mécaniquement les fibres entre elles grâce au processus de cardage et de thermoliage. Une fois sous cette forme les Voiles Non Tissés (VNT) deviennent beaucoup plus maniables. Cependant, les étapes de mise en forme font subir différentes formes d'endommagement à la fibre et l'on ignore dans quelles mesures ces derniers affectent les propriétés que l'on recherche avec cette fibre.

Cet aspect ne présente qu'une partie d'un problème plus vaste, l'asclépiade est un matériau relativement nouveau dans le sens où il est peu employé industriellement et peu d'études académiques ciblées ont été menées à l'heure actuelle. À l'inverse du coton ou du lin, cette fibre n'est pas suffisamment maîtrisée et caractérisée. Il en va de même pour les interactions avec les différentes matrices polymères en termes d'affinités et de propriétés mécaniques. Mais aussi de dégradation de la fibre et du composite.

1.2 Étude proposée

Du fait du grand nombre de variétés d'asclépiades référencés et du manque d'étude récente sur la variété utilisée (*Asclepias Syriaca L.*), la caractérisation de la fibre est nécessaire afin de disposer de données avant d'œuvrer sur les applications. Cela concerne une caractérisation des propriétés mécaniques, chimiques, morphologiques et microstructurales de la fibre.

Les axes d'études principaux porteront sur la caractérisation de la fibre et de ses applications. Premièrement, la caractérisation de la fibre avec l'évaluation de sa composition et de ses propriétés mécaniques, structurales et morphologiques. La structure est responsable de la forte capillarité, de sa faible densité et de sa

capacité d'isolation. Comprendre son action, mais aussi ses réactions dans diverses situations face à des environnements est nécessaire afin de réaliser des applications.

Ensuite, la création de composites à base de fibres d'asclépiade et de VNT sera considérée. Ces problématiques reprendront la morphologie et la surface afin d'étudier la dispersion des fibres dans la matrice polymère, les propriétés mécaniques ainsi que le pouvoir isolant de la fibre au travers de tests de flamme et de conductivité.

Finalement, la fibre d'asclépiade brute possède naturellement des propriétés d'hydrophobicité, de lipophilicité et d'isolation pouvant ainsi être utilisée directement. Les applications envisagées et présentées sont l'utilisation comme absorbant pétrolier, dont les propriétés sont au moins égales à celles des matériaux actuels, et comme matériaux dans les applications textiles.

1.3 Objectif principal

L'objectif de cette maîtrise repose sur la caractérisation de la fibre et l'évaluation de son comportement dans diverses situations afin de connaître son potentiel.

1.4 Objectifs secondaires

- i) Caractérisation chimique, physique, mécanique, morphologique et microstructurale de la soie.
- ii) Étude de la modification chimique sur le comportement de la surface.
- iii) Effet des propriétés physico-chimiques de surface sur le comportement physique de la fibre.
- iv) L'étude des phénomènes d'absorption d'huile par la fibre et les VNT : l'importance du rôle des cires.
- v) L'étude de la performance thermique des fibres d'asclépiade : Isolation thermique, tenue à haute température et exposition au feu.

1.5 Originalité

L'asclépiade est une plante peu employée comparé au coton, au lin et au kénaf. Cependant, ses propriétés et sa facilité de production en font une plante attractive pour les industriels et la recherche. Les études actuelles montrent un manque de clarté ainsi qu'une grande disparité, cela conduit à maintenir la soie d'asclépiade dans l'ombre. Il apparaît donc que cette plante est reconnue pour ses vertus, mais qu'elle reste inemployée. Cette maîtrise permettra de déterminer des méthodes permettant de rendre ces fibres utilisables et applicables. Sa mise en forme par cardage est un procédé encore mal maîtrisé, mais nécessaire pour les applications. La caractérisation de l'évolution des propriétés de la fibre brute vers des fibres industrialisées apportera les clefs pour rendre cette fibre utilisable via ce procédé. Finalement les études sur les applications proposées permettront de rendre compte de l'efficacité de cette méthode.

1.6 Organisation

En premier lieu, l'étude bibliographique portera donc sur la caractérisation des fibres naturelles dans leurs généralités avec leurs constituants, les fibres couramment rencontrées en génie ainsi que les problèmes actuels rencontrés par ces fibres. La partie suivante se concentrera sur les travaux effectués sur la caractérisation de la fibre d'asclépiade ou des variétés proches comme le kapok. Certaines applications de la fibre sont connues et ont été testées à différentes échelles, ces dernières ont été suivies de différente façon afin de couvrir l'ensemble des propriétés envisagées.

2 Fibres naturelles

Cette partie du rapport présente les travaux actuels sur les fibres naturelles, spécifiquement celles utilisées dans les écomatériaux. L'accent est ensuite mis sur l'asclépiade afin de la comparer aux fibres présentes sur le marché.

L'utilisation de fibres naturelles dans des matériaux a vu le jour afin de répondre à des demandes sociales, techniques et écologiques tout en apportant des solutions viables aux problèmes de déchets végétaux en proposant des alternatives à l'enfouissement ou la valorisation énergétique. Les applications possibles sont fonction de la plante : certaines seront exploitées pour les extractions (cellulose, lignine, etc.), d'autres comme renforts dans les composites ou le béton, d'autres peuvent être utilisés directement dans l'industrie comme le coton ou le lin. Il peut s'agir de fibres minérales (souvent énergivores, difficilement recyclables et donc incompatibles avec des écomatériaux), animales ou végétales. La Figure 1 donne une liste non exhaustive des fibres naturelles utilisables. En fonction des propriétés désirées, on privilégie certaines parties de la plante comme la tige, les feuilles ou le fruit.

L'usage des fibres naturelles offre une alternative aux fibres synthétiques comme les fibres de verre ou de carbone. Bien que les fibres d'origines naturelles soient nécessairement moins régulières dans leurs morphologies et que les propriétés mécaniques soient moins bonnes, leurs propriétés spécifiques demeurent excellentes ce qui en fait des candidats de choix en tant que renforts. Néanmoins, certains impératifs techniques doivent être pris en compte. Comme le montre la Table I, en dépit d'une production et d'une qualité parfois variable, les fibres naturelles peuvent proposer des arguments les rendant séduisantes si certains problèmes intrinsèques aux fibres naturelles sont résolus comme l'approvisionnement, le taux d'humidité et leurs aspects.

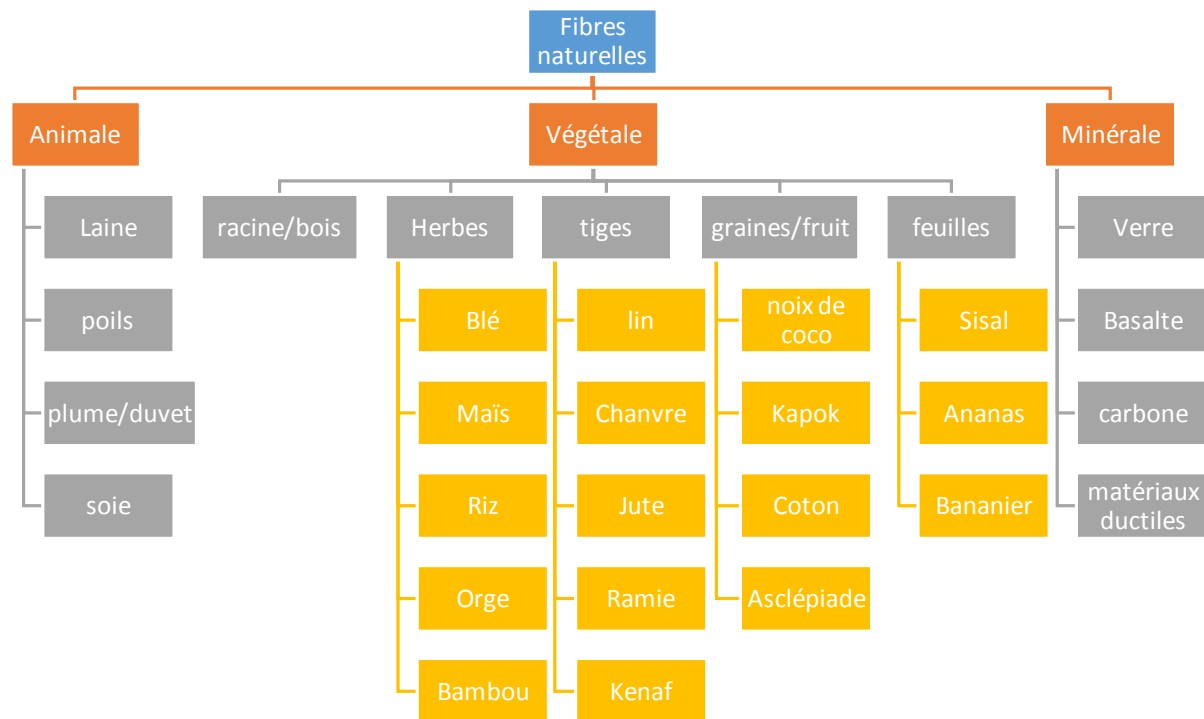


Figure 1 : Fibres naturelles [3]

Table I : Comparaison des avantages et des inconvénients pour les fibres naturelles (adaptées de Stamboulis et al. 2001 [4])

Avantages	Désavantages
Économie	
Faibles coûts	Approvisionnement saisonnier
Renouvelable	Qualité variable
Propriétés physique et chimique	
Grandes variétés de fibres	Mauvaise résistance à la dégradation
Faible densité	Mauvaise résistance thermique
Propriétés spécifiques élevées	Fibres discontinues et anisotropiques
Non abrasif	Haut taux d'humidité
Faible consommation énergétique	Faibles propriétés transversales et en compression
Naturel : bilan énergétique faible	Dimensionnement aléatoire
Peu de résidu après incinération	Biodégradable
Santé/environnement	
Biodégradables	allergies
Non cancérigène	

Néanmoins, quelles que soient leurs origines, les fibres naturelles restent des fibres cellulosiques qui malgré leurs formes et leurs propriétés diverses reposent sur des principes et une composition chimique similaire.

2.1 Introduction à la structure des fibres naturelles

Tant la composition chimique que la morphologie des fibres naturelles sont difficiles à appréhender dû à l'organisation concentrique. L'organisation hiérarchique des fibres dépend des composés présents et de leurs pourcentages respectifs. Cette organisation va modifier les propriétés physiques et morphologiques. Les fibres naturelles cellulosiques se présentent sous forme d'une structure proche de celle d'un composite. La Figure 2 permet d'illustrer l'arrangement concentrique autour du lumen. Ces parois cellulosiques sont en fait les parois de la cellule végétale. Ce mur est composé de plusieurs couches constituées des parties amorphes et cristallines.

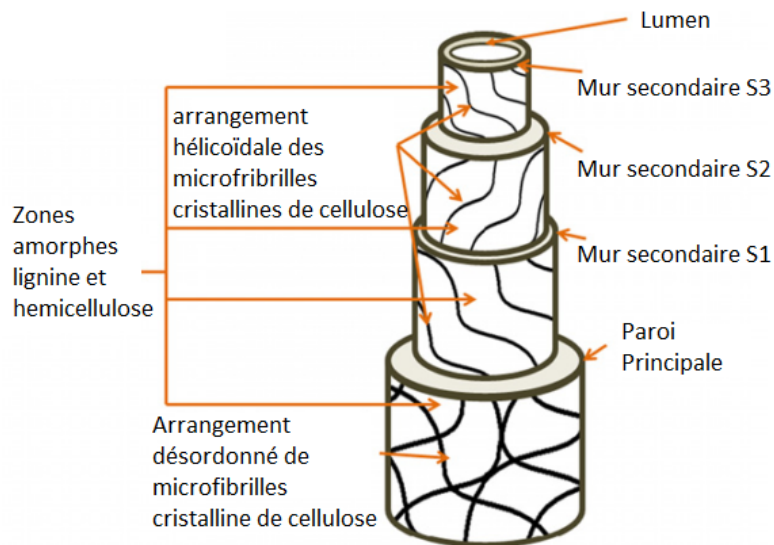


Figure 2 : Structure d'une fibre ligno-cellulosique inspiré de [5]

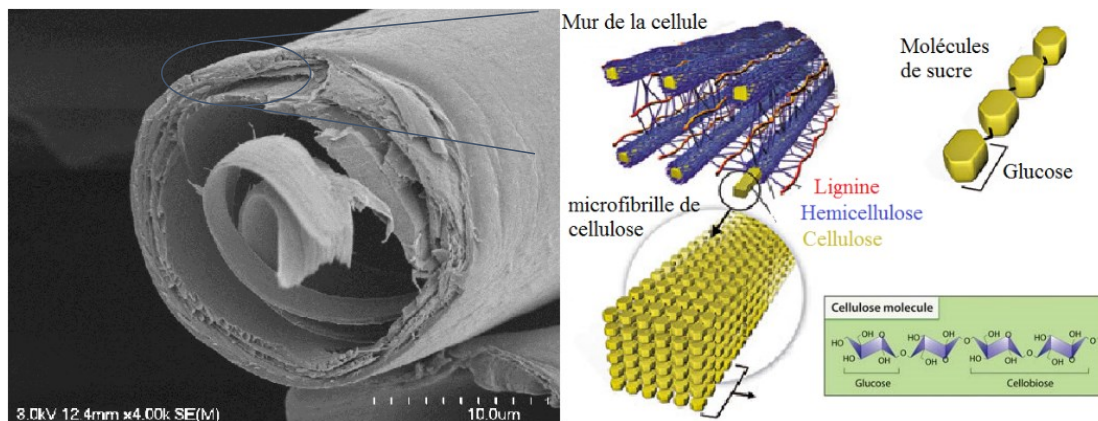


Figure 3 : structure végétale

Dans l'image du composite, la cellulose joue le rôle de renfort tandis que la pectine et la lignine jouent celui de matrice, comme indiqué dans la Figure 3. La structure et le développement reposent sur la croissance des cellules végétales. La rigidité provient principalement des parois cellulaires qui peuvent atteindre plusieurs centimètres de long [6], la structure et la rigidité sont assurés par des ponts hydrogènes.

L'inconvénient majeur des fibres naturelles repose sur leur composition, notamment la cellulose, qui leur confère une hydrophilicité importante. Cette absorption d'eau entraîne un gonflement et une détérioration du PRF. De plus, il résulte de l'hydrophilicité, au travers des groupements présents à la surface, une mauvaise compatibilité avec les matrices hydrophobes. Le résultat est une mauvaise interface fibre/matrice.

2.1.1 Cellulose

Découverte il y a plus 150 ans par Anselme Payen, la cellulose est le biopolymère le plus abondant sur Terre, elle reste indispensable à la vie végétale et animale. Elle se situe principalement dans la paroi cellulaire protégeant ainsi le matériel génétique de la cellule et donne de la tenue mécanique (propriétés mécaniques et rigidité) aux fibres végétales. Elle compose en moyenne entre 50 et 70 % de la plante. Les chaînes de cellulose sont constituées d'unités de répétition : un dimère (la cellobiose) formé par deux molécules d'anhydride de glucose liées par une

liaison covalente dite liaison glycosidique β -(1 \rightarrow 4) comme montré dans la Figure 4.

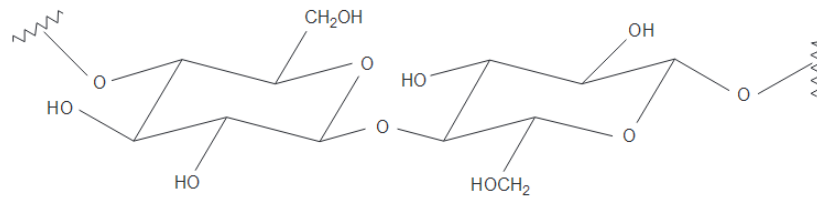


Figure 4 : structure de la cellulose [7]

En fonction de l'origine de la plante et de la cellulose, l'unité de répétition se répète entre 10 000 et 15 000 fois. Ces liaisons hydrogène sont la raison de la structure linéaire des chaînes de cellulose. Ils sont aussi en cause de la structure 3D des réseaux cellulotiques, en effet les liaisons entre les atomes d'oxygènes et d'hydrogènes permettent l'empilement vertical des chaînes de celluloses. Ces assemblages se trouvent à la base des microfibrilles et donnent une grande résistance axiale aux plantes.

2.1.2 Hémicellulose

Le second composé des fibres naturelles est l'hémicellulose, elle compose entre 20 et 40 % des fibres végétales. Cette diversité dans la composition de l'hémicellulose engendre une structuration peu ordonnée faisant de l'hémicellulose un polymère amorphe, ramifié avec un degré de polymérisation généralement faible (de l'ordre de 200). L'hémicellulose, contrairement à la cellulose, est un hétéropolysaccharide c'est-à-dire qu'elle est constituée d'une variété de monosaccharides [8]. Ces derniers ont été identifiés au nombre de treize dans la paroi principale cellulaire des plantes. Ils sont regroupés en deux groupes, d'une part les pentoses, qui sont des cycles à cinq éléments tels que l'arabinose, et d'autre part les hexoses qui sont des cycles à six éléments tels que le glucose, le mannose, le xylose et le galactose [9].

2.1.3 Lignine

La lignine est souvent décrite comme étant un polymère naturel amorphe, aromatique et thermoplastique, sa température de transition vitreuse se trouve aux

environs des 90 °C alors que sa température de fusion approche de 170 °C. Sa structure est complexe et se présente sous de nombreuses formes, comme le montre la Figure 5 [10]. Elle est moins polaire que la cellulose du fait de sa structure aromatique et de son degré de réticulation élevé. Cela la rend hydrophobe et donc résistante à la dégradation.

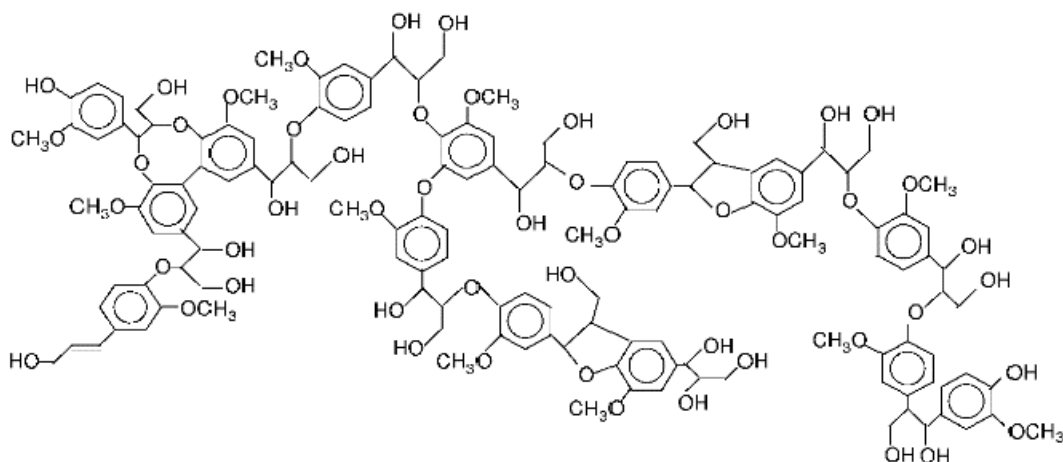


Figure 5 : structure de la lignine

Ainsi, le caractère hydrofuge de la lignine contraste fortement avec la nature hydrophile ou hygroscopique des autres polysaccharides et particulièrement avec l'hémicellulose. De plus, la lignine se trouve dans le second mur des fibres et est responsable de la rigidité de la plante et joue un rôle important dans le transport de l'eau au sein de la plante. Elle sert également de liant qui maintient ensemble les microfibrilles. Ainsi, sans lignine, les plantes ne seraient pas capables d'atteindre de grandes hauteurs. Son rôle est également de défendre la plante face aux insectes et aux micro-organismes grâce à ses groupements phénol et aliphatiques. Cependant, bien que la lignine serve d'adhésif naturel et d'agent raidisseur au sein des parois cellulaires, celle-ci se ramollit à température élevée et tend à se comporter comme un matériau plastique. Ses propriétés mécaniques sont relativement similaires à celles du polypropylène et offrent une alternative en tant que résine dans les composites [11].

2.1.4 Extractibles

La pectine est le quatrième composé des fibres naturelles, bien qu'elle joue un rôle important dans l'industrie alimentaire en tant que liant, épaississant et additif, son action dans les plantes est de fournir de la flexibilité. Sa dégradation est donc synonyme de pertes de propriétés. De plus, ce composé est hygroscopique, il est susceptible d'attirer et de retenir l'humidité, accélérant d'autant la dégradation. En surface se trouvent les cires et graisses, responsables de la protection de la fibre.

2.2 Fibres usuelles

Malgré une structure et une composition similaire, toutes les plantes ne peuvent pas être employées dans un même but, cette partie fournit une liste non exhaustive des fibres naturelles actuellement étudiées. Son but est de fournir un aperçu de l'importance que prennent ces dernières depuis quelques années et voir de quelle façon elles sont utilisées.

La Table II illustre les propriétés mécaniques des fibres, outre les valeurs de résistance maximale à la traction (R_m) et le module élastique (E), les valeurs de densité (ρ), de diamètre des fibres (\varnothing) et l'allongement relatif (Δl) jouent un rôle important du point de vue du choix de la fibre pour ses futures applications. La Table III permet une comparaison de la composition chimique des plantes, cela permet également d'illustrer leurs comportements physiques comme l'absorption d'humidité, la tenue à la température ou aux attaques chimiques.

Table II : propriétés mécaniques de différentes fibres naturelles

Type de fibre	\varnothing (μm)	ρ (g/cm^3)	R_m (MPa)	E (GPa)	Δl (%)	Réf.
Lin	12-600	1.4-1.5	343-2000	27.6-103	1.2-3.3	[12]
Chanvre	25-600	1.4-1.5	270-900	27.6-103	1.2-3.3	[13], [14]
Kénaf	10-20	1,4	223-930	14.5-43	1.5-2.7	[13]
Jute	20-200	1.3-1.49	320-800	8-78	1-1.8	[13]
Coton	10-45	1.5-1.6	287-800	5.5-12.6	03-10	[13]
Sisal	8-200	1-1.5	363-700	9-38	2.0-7.0	[13], [15]
Bambou	25-40	0.6-1.1	140-800	11-32	2.5-3.7	[13]
Kapok	15-35	0,29	93,3	4	1,2	[16]
Coco	10-460	1.2-1.5	95-230	2.8-6	15-51.4	[13]
Asclépiade	6-21	0.68-0.9	195-715	8,2	1.2-8.2	[16], [17]

Table III : Composition chimique de différentes fibres naturelles

Type de fibre	Teneur dans la fibre en %						Réf.
	Cellulose	Hémicellulose	Lignine	Pectine	Cire	Humidité	
Lin	62-72	18.6-20.6	2-5	2,3	1.5-1.7	8-12	[13]
Chanvre	68-75	15-22.4	3.7-10	0,9	0,8	6-12	[13]
Kénaf	31-72	20.3-21.5	8-19	3-5	-	-	[13]
Coton	82.2-90	5,7	2	0-1	0,6	7.85-8.5	[13]
Jute	59-72	13.6-20.4	11.8-13	0.2-0.4	0,5	13-14	[13]
Sisal	60-78	10-14.2	8-14	10	2	10-22	[13]
Bambou	36-65	30	5-31	-	-	-	[13]
Kapok	43-50.7	32-49.3	13.4-15	-	-	-	[18]
Coco	32-44	0.2-20	40-45	3-4	-	8	[13]
Asclépiade	49-50	20-23	13-23	-	1.5-3.8	3-15	[19] [20]

Ces tables présentent les parties les plus couramment utilisées de la plante bien qu'elles ne proviennent pas nécessairement d'une partie identique. Ainsi les tiges de lin peuvent être comparées à la soie d'asclépiade, car leurs applications se recoupent.

2.2.1 Lin

Le lin est une plante herbacée annuelle principalement cultivée pour ses graines et sa tige. Le Canada est l'un des principaux producteurs mondiaux avec 940 000 tonnes de lin produites en 2015 [21], dont le prix peut atteindre le prix moyen de 445-470 \$/t. Néanmoins, il n'apparaît pas au classement des pays producteurs comme la France (83 100 t, FAO 2014), la Chine (24 356 t, FAO 2014) ou la Russie (39 039 t, FAO 2014), car sa production est axée sur la graine et non sur la tige. Il est donc important de valoriser la totalité de cette production. Les différentes parties de la plante sont utilisées : la graine à des fins alimentaires via l'extraction d'huile, la tige est transformée pour former des fibres permettant de créer des fabriques trouvant ainsi de nombreuses applications dans le domaine textile, aéronautique enfin les déchets sont valorisés énergétiquement par combustion

[22]. Le lin est l'une des fibres naturelles les plus étudiées au monde du fait de sa disponibilité, son aptitude à être filée puis tressée, mais également pour ses bonnes propriétés mécaniques et sa faible densité. De fait, de nombreux groupes de recherches et d'industriels l'utilisent dans des matrices polymériques ou cimentaires afin d'alléger les charges et de renforcer la structure. Les fibres de lin sont extraites par rouissage (dégradation par l'environnement des pectines, lignine et de l'hémicellulose). Via ce traitement, les fibres de lin peuvent atteindre 90 cm de long, ces fibres sont elles-mêmes composées de fibrilles longues de 70 cm avec un diamètre moyen de 19 μm [16]. Les fibres issues de ce procédé sont alors mises en forme pour les applications ciblées.

Le lin trouve des applications dans bien des domaines suivant sa préparation. Certaines préparations donnent aux fibres de lin un aspect soyeux et doux permettant de l'utiliser pour des tissus textiles comme des draps, vêtements, serviettes, etc. Mais il peut aussi être utilisé en tant que renfort dans les composites où sa faible densité le rend attractif pour le domaine de l'automobile, de l'aéronautique et du sport. Les composites à base de lin présentent une bonne tenue mécanique, due aux propriétés des fibres comme le montre la Table II, malheureusement ils n'échappent pas aux inconvénients liés aux fibres naturelles telles que l'hydrophobicité conduisant ainsi à l'absorption d'eau et à la dégradation du composite et la dégradation bactérienne en général.

2.2.2 Chanvre

Le chanvre est une plante annuelle (*Cannabis Sativa L*), produite principalement en France (52 713 t, FAO 2014), Chine (16 640 t, FAO 2014) et Chili (1.445 t, FAO 2014). Le chanvre a été utilisé depuis longtemps par l'industrie, mais ses liens avec la production de drogue ont considérablement réduit sa culture (sous toutes ses formes). Néanmoins la législation actuelle permet à nouveau la culture dans plusieurs pays pouvant permettre une production industrielle. Les fibres de chanvre sont un concurrent important au coton, notamment dans le domaine textile, mais présentent aussi une alternative viable en tant que renfort dans les composites, voir Table II pour une comparaison des propriétés mécaniques des

fibres. Les fibres de chanvre sont produites par rouissage, comme pour le lin. Après traitement, les fibres peuvent atteindre une longueur de 4 m tandis que les fibrilles atteignent 55 mm, cependant l'intérêt principal réside dans la composition des fibres. Son fort taux de cellulose, comme indiqué dans la Table III, en fait un candidat à l'extraction de nano cristaux, mais réduit ses propriétés mécaniques. Bien que ces propriétés mécaniques soit moins bonnes la majorité des fibres naturelles, ce fort taux de cellulose lui assure une grande rigidité, mais aussi une résistance à la moisissure et aux ultraviolets. Ces propriétés l'ont donc rendu populaire dans la marine à voiles où il permettait de produire cordages, voiles, calfeutrage, etc., mais il est également utilisé dans l'industrie automobile en tant que renfort pour les composites. Actuellement, ces mêmes propriétés le rendent attractif pour pallier au problème de dégradation dans les composites [23].

2.2.3 Kéna

Le kéna (*hibiscus Cannabis*) est produit sous un climat chaud, cette plante est présente en Chine, Inde et aux É.-U. Le kéna peut atteindre sa maturité en 3 et 5 mois selon les conditions de croissance (10cm/jour dans le meilleur des cas) et se présente une tige pouvant atteindre une hauteur supérieure à 3 m avec une base de 3 à 5 cm. Les fibres de kéna sont extraites de sa tige par séparation de l'écorce soit par rouissage naturel ou chimique [24]. Ces longueurs peuvent être atteintes grâce à son fort taux en cellulose.

Le kéna est traditionnellement utilisé pour la création de cordes, toiles et la création de sac et d'étoffe. Ces fibres offrent également une alternative au bois dans l'industrie papetière [25] [26], en plus des propriétés classiques des fibres naturelles, le kéna est également économique du fait de sa croissance rapide et autonome, d'un point de vue énergétique produire 1 kg de kéna coute 15 MJ alors qu'il faut 54 MJ pour produire 1 kg de fibre de verre [27]. De plus certaines études ont montré sa capacité d'absorption des nitrates et des composés phosphorés, mais aussi du monoxyde de carbone [27]. Les fibres produites sont donc économiques et biodégradables, ces atouts ont attiré l'attention de diverses industries comme l'automobile, le textile et construction.

2.2.4 Jute

La fibre de jute est tirée de la tige de la plante (*corchorus capsularis* et *corchorus olitorius*). Elle est principalement trouvée dans les zones tropicales humides et sa production se situe en chine (35 500t, FAO 2014) et surtout en Inde (1.940.000t, FAO, 2014) et au Bangladesh (1.391.000t, FAO, 2014). Cette production en fait la seconde plus importante fibre produite après le coton. Elle est composée de 59-72 % de cellulose, 13.6-20 % d'hémicellulose et 11.8-13 % lignine et ses propriétés mécaniques sont comparables à celles du chanvre. Par ailleurs, ses fibres sont longues, 4 m, mais pourvues de nœuds. Les fibrilles possèdent quant à elles possèdent un diamètre compris entre 40 et 80 μm ainsi qu'un lumen irrégulier [28]. Les fibres les plus grossières sont utilisées comme ficelles, enrobage et tapis de sol où ces fibres peuvent concurrencer le polypropylène [29] alors que les fibres plus fines peuvent être mélangées avec de la laine, du coton[30] ou d'autres fibres naturelles pour former des tissus ou sa capacité d'absorption d'humidité sont un atout. On retrouve le jute dans les revêtements géotextiles, comme source de matières premières dans l'industrie papetière. Les fibres de jute sont également utilisées en combinaisons avec des protéines de soja pour des composites biodégradables [31].

2.2.5 Sisal

Les fibres de sisal proviennent des feuilles de l'agave (*Agave Sisiana*), ces dernières peuvent être récoltées une fois toutes les 3 à 5 ans et possèdent une espérance de vie de 15 à 30 ans. Elles peuvent mesurer jusqu'à 1 m de long. L'extraction des fibres peut s'effectuer par trois méthodes : rouissage, l'extraction par ébullition, extraction mécanique. Le rouissage et l'extraction par ébullition détériorent la qualité des fibres et ne sont pas utilisables à l'échelle industrielle. L'extraction mécanique quant à elle consiste à découper les feuilles dans le sens de la longueur, elle permet ainsi de limiter les pertes et de préserver les propriétés du Sisal. Le sisal pousse dans les régions proches de l'équateur, on retrouve parmi les principaux producteurs le Brésil (150 584 t, FAO, 2014), la Tanzanie (34 875 t, FAO, 2014) et le Kenya (28 000 t, FAO, 2014). Malgré ses

propriétés intéressantes le sisal est une matière top brute pour être employée dans l'industrie textile, il est donc utilisé dans des applications plus grossières comme les cordages, serpillères, brosses et certaines applications semi-structurales, en recouvrement mural par exemple. Les fibres de sisal ont également été introduites dans des matrices polymériques afin de créer des matériaux biosourcés [32]. Le sisal a connu des applications variées comme l'utilisation dans le béton pour des applications structurales et semi-structurales [33] où ses propriétés imperméables limitent la propagation de l'eau. Mais également dans des caoutchoucs naturels afin d'augmenter la résistance et la rigidité en traction [34].

2.2.6 Bambou

Le bambou est considéré comme une espèce d'herbe à croissance rapide pouvant être trouvée partout dans le monde, mais revêt une importance économique dans les zones tropicales et subtropicales où ses propriétés mécaniques sont utilisées dans la vie quotidienne [35]. Le bambou se présente comme un cylindre creux séparé horizontalement par des nœuds dont la paroi est constituée des fibres à extraire [36], ces paquets de fibres sont constitués de fibrilles chacune composée de cellulose, hémicellulose et lignine. La dureté du bambou rend l'extraction des fibres difficile. Plusieurs techniques d'extraction sont possibles, on trouve notamment l'extraction des fibres par procédé de « steam explosion », rouissage naturel ou chimique, broyage, écrasement ou séparation mécanique [37]. Les applications du bambou sont variées de l'application dans le biomédical [38] à l'utilisation dans la papeterie aux applications structurales [39] et semi structurales [40]. De plus le bambou présente une capacité de résistance aux éléments, en proposant un équilibre intéressant entre résistance, rigidité et absorption d'eau [41], même après une immersion prolongée, ce qui en fait un matériau de construction de choix dans les pays asiatiques. Dans le béton, l'usage de morceau de bambou permet une amélioration de la ductilité et de la capacité de transfert [42], bien que la durabilité à long terme n'ait pas encore été étudiée le bambou pourrait jouer un rôle dans certaines applications structurales et antisismiques.

2.2.7 Kapok

Comme l'asclépiade, la fibre de kapok appartient à la famille des fibres provenant des graines. L'arbre à kapok, ou kapokier, présent dans les régions tropicales dans lesquelles le kapok (fibre de.) est à l'origine utilisée comme agent de remplissage. Les principaux producteurs de fibres sont l'Indonésie avec 66 300 t (FAO, 2014) et la Thaïlande avec 35 000 t (FAO, 2014). Récemment, plusieurs groupes de recherches ont montré de l'intérêt pour les capacités d'absorptions du kapok. En effet, le kapok est capable d'absorber différent type d'huiles et dérivés pétroliers, on y trouve l'essence, le diesel, l'huile de soja et l'huile de paraffine, mais aussi des huiles courantes tant alimentaires qu'industrielles [43]. À l'image de l'asclépiade, le kapok est lipophile, mais aussi hydrophobe, cette combinaison de propriétés permet d'utiliser cette fibre comme agent de filtration pour des solutions eau-huile [44]. Finalement certaines études montrent qu'il est possible d'appliquer un enrobage (« coating ») sur la fibre afin d'améliorer les propriétés d'absorption [45]. L'usage d'un enrobage sur la fibre de kapok laisse supposer qu'il est possible d'y arriver avec la fibre d'asclépiade. En raison de sa structure creuse, la fibre de kapok présente des voies de recherches dans le domaine de l'acoustique [46]. En fonction de la densité, de l'orientation des fibres et de l'épaisseur utilisée, la fibre de kapok se révèle un bon isolant acoustique.

2.2.8 Noix de coco

D'autres fibres comme l'enveloppe extérieure de la noix de coco (*Cocos nucifera*) présentent également des propriétés intéressantes. Produit dans la plupart des pays tropicaux et zones côtières avoisinantes, les fibres contenues dans l'enveloppe sont considérées comme des coproduits liées à l'exploitation des noix de coco. L'estimation basse de la production des fibres de noix de coco est un million de tonnes (FAO, 2012). En plus d'être abondante, cette matière première est peu chère. Les cosses immatures produisent des fibres dites blanches. Ces fibres d'une longueur d'environ 35 cm de long peuvent être séparées en fibrilles d'une longueur de 0.9-1.2mm et d'un diamètre de 16-20 μm [47]. Elles présentent une résistance à l'eau salée, aux champignons et aux insectes. Ces fibres peuvent

être filées afin de produire des cordages. Les cosses matures produisent quant à elles des fibres dites marron. Elles sont plus grossières, mais également plus résistantes et plus rigides que les fibres blanches. Leurs longueurs, entre 4 et 15 cm, les rendent utilisables pour diverses applications en tant que renfort ou garniture en automobile.

2.3 Dégradation des fibres

Les différents composés constituant la fibre ont des sensibilités différentes liées à leurs structures chimiques. De plus, leur pourcentage dans la plante influence l'effet de leurs comportements respectifs.

Azwa et *al.* [5] ont répertoriés les différents types de dégradation auxquelles sont soumises les fibres naturelles ainsi que les polymères associés à cette dégradation. La Figure 6, tirée de leurs travaux, résume les dégradations et les polymères responsables.

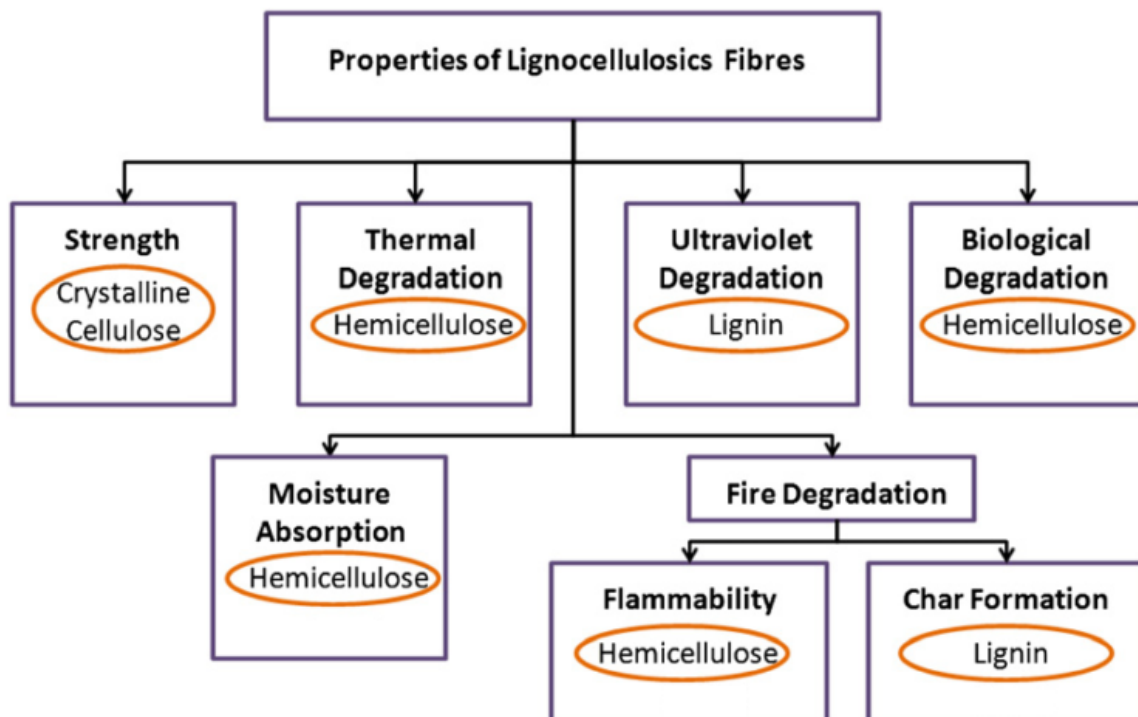


Figure 6 : Polymères responsables de la dégradation de la fibre

Parmi ces dégradations, la dégradation thermique (et par extension la dégradation par le feu) et la dégradation biologique sont préoccupantes, car elles surviennent régulièrement lors d'une utilisation du matériau. Toutefois, l'absorption d'humidité est la cause de dégradation la plus préoccupante. D'une part elle influe directement la dégradation biologique de la fibre et d'autre part elle joue un rôle dans la destruction du composite.

La biodégradabilité des fibres est à la fois un avantage et un inconvénient selon l'application considérée. Une dégradation rapide et respectueuse de l'environnement peut être nécessaire quand le matériau employé a rempli ses fonctions. Par exemple, les domaines de l'emballage et de la médecine (sutures et cicatrisation) requièrent de telles propriétés. En revanche, la durabilité est le maître mot pour le domaine de la construction. Dans ces conditions, la biodégradabilité doit être empêchée pour permettre aux structures d'être utilisables à long terme.

L'utilisation des fibres naturelles en général, présente un inconvénient majeur causé par le caractère hydrophile des fibres. Cette hydrophilicité est à l'origine de leur grande capacité à absorber l'humidité environnante. De plus, ces fibres naturelles sont composées d'un ensemble de polysaccharides (cellulose, hémicellulose, lignine, pectine). Ces sucres vont servir de support au développement de bactérie et de champignons tout en affaiblissant l'intégrité de la fibre. En effet, lorsque des conditions favorables d'humidité et de température sont réunies, leur présence va stimuler la croissance de micro-organismes. Ces micro-organismes vont sécréter des enzymes capables de dégrader les composés lignocellulosiques entrant dans la composition des fibres naturelles [48].

La sensibilité des fibres naturelles à la dégradation thermique limite leur utilisation dans certaines matrices. En effet, les matrices typiquement utilisées dans la conception de composites renforcés de fibres naturelles doivent être des résines dont la température de fusion est inférieure ou égale à la température de dégradation des fibres sous peine de dégradation des fibres. Dans ces conditions,

toutes matrices ne sont pas utilisables. Il en va de même pour le procédé de mise en forme et des conditions d'utilisations.

Cette faible tolérance à des températures élevées est causée par la structure et la composition chimique des fibres naturelles. Les composants des fibres végétales demeurent des polymères dont la quantité et les caractéristiques vont définir les propriétés globales de la plante. Yang et *al.* [49] ainsi que Seki et *al.* [50] ont prouvés par l'analyse thermogravimétrique que dans l'ordre du moins stable au plus stable thermiquement les trois composés sont : hémicellulose (200-260 °C) < cellulose (240-350 °C) < lignine (280-500 °C). Ceci est dû à leur structure chimique respective : l'hémicellulose, par sa structure amorphe, est plus susceptible face à la dégradation thermique que la cellulose qui est un polymère de glucose à taux de cristallinité élevé. La lignine en revanche est composée de plusieurs polysaccharides et est hautement réticulée ce qui explique sa plus forte résistance thermique. Les fibres et les polymères organiques présentent des altérations de propriétés lorsqu'ils sont soumis à une forte chaleur ou une flamme. Les étapes impliquées sont la chauffe, la décomposition, l'allumage, la combustion et la propagation [51]. Un fort taux de cellulose conduit à une plus grande inflammabilité tandis qu'un fort taux de lignine montre de plus grandes chances de formation de charbons [52]. De plus, une chauffe prolongée peut conduire à une diminution du degré de polymérisation (scission de chaîne) en fonction de la température et de la durée d'exposition entraînant des réarrangements.

La dernière cause de dégradation est celle engendrée par l'absorption d'humidité. Si celle-ci favorise la prolifération des micro-organismes, elle est extrêmement dommageable pour les composites à bases de fibres naturelles. Comme le montre la Figure 7 tirée des travaux d'Azwa et *al.* [5] le gonflement de la fibre crée des microfissures dans la matrice par lesquelles l'eau s'infiltre et se propage par capillarité jusqu'à l'espace dégagé autour de l'interface où elle s'accumule. Certains composés des fibres étant solubles dans l'eau ces derniers vont être drainés et évacués.

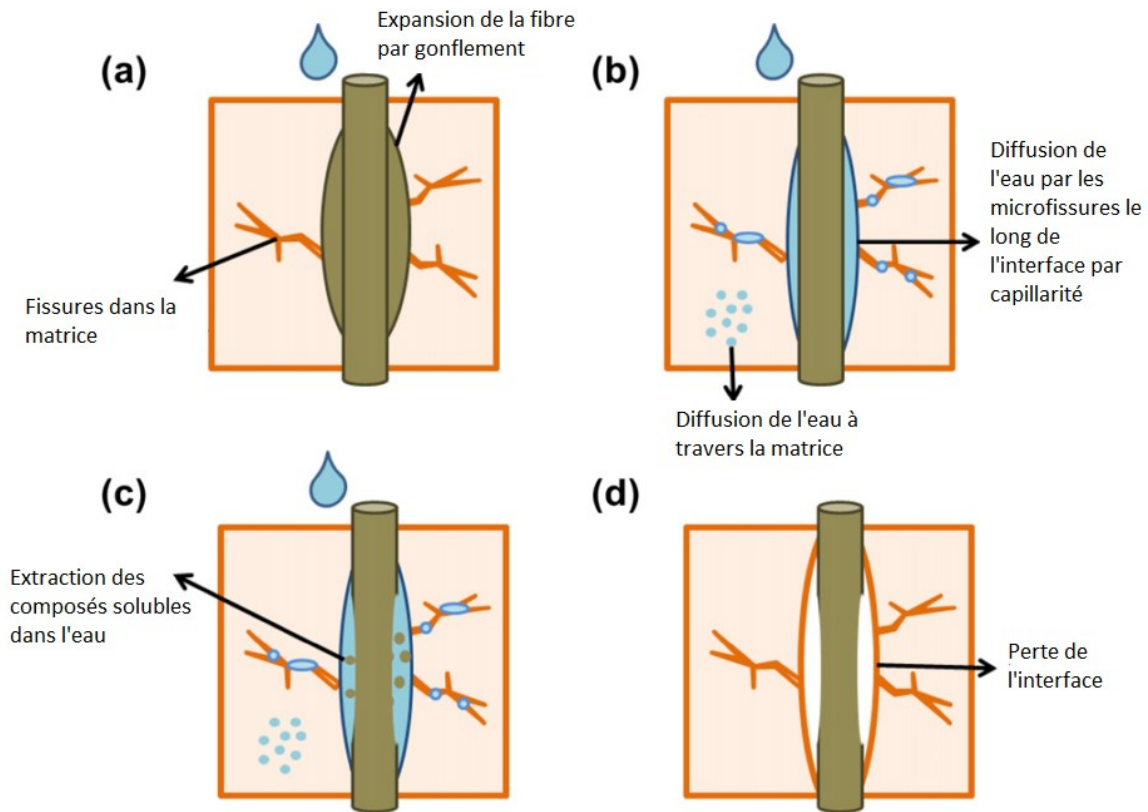


Figure 7 : Perte de l'interface par absorption d'humidité

2.4 Traitement

Afin de limiter les dégradations et de contrôler ses effets, deux voies de travail sont possibles. La première consiste à œuvrer sur la matrice à l'aide de greffage interne ou de revêtement externe, ces méthodes ne seront pas détaillées ici. La seconde consiste à modifier la fibre pour combler ses points faibles ou améliorer ses points forts. La Table IV regroupe les différentes techniques pouvant être mises en place afin d'améliorer les propriétés des fibres.

Table IV : Techniques de modifications de surface des fibres

Méthodes	Opération	Références
Physiques	Extraction par solvant	[53]
	Extraction par vapeur	[54]
	Extraction par eau	[55]
Chimiques	Alkylation	[56]
	Acétylation	[55]
	Silanisation	[57]
	Couplage	[58]
	Enzymage	[59]
Autres	Plasma	[60]
	Traitement Corona	[61]

Plusieurs de ces méthodes vont à l'encontre du caractère écologique recherché comme les traitements plasma ou Corona qui seront mis à l'écart malgré leurs impressionnants résultats. Les traitements privilégiés seront des modifications chimiques ou des extractions par solvants.

2.5 Applications

Le textile est l'industrie historique des fibres naturelles avec notamment la laine, le coton, la soie. Bien que ces fibres soient fortement concurrencées par le synthétique, comme le Nylon, le polyester, l'élasthane, etc., les fibres restent un incontournable sur ce marché. On les trouve pour un usage quotidien comme dans le matériel de haute performance notamment pour le sport.

Le domaine de la construction et le génie civil en général sont des secteurs consommateurs de fibres synthétiques ou naturelles. Les tendances actuelles conduisent à l'incorporation de fibres dans différentes matrices afin de disposer d'une gamme de produits pouvant concurrencer les fibres synthétiques, plus efficaces, mais aussi plus chères. L'un des usages courants de ces fibres est la conception de géotextile, l'incorporation de géotextiles dans un sol permet d'en améliorer le comportement mécanique et/ou hydraulique (filtration, drainage, étanchéité). Les géotextiles sont à base de non-tissés de PP et de renforts tramés

ou tissés pour les applications à plus hautes performances mécaniques [62] [63]. On les trouve également en tant que renforts structurels ou revêtements, les applications sont variées : murs de soutènement et remblais de chemin de fer, couches de chaussée, protections des pentes (géotextiles) [64].

La Table V montre les applications que peuvent avoir les fibres naturelles dans le domaine automobile.

Le domaine automobile se voit imposer par la loi, une certaine portion de matériau recyclé et recyclable, d'où l'engouement pour les fibres naturelles. Outre les fibres, les huiles végétales sont également utilisées afin de produire des biocarburants. Mais les autres domaines industriels ne sont pas non plus en reste.

Table V : fibre naturelle dans l'industrie automobile [29]

Marques	fibres	Parties	Modèle
Daimler Chrysler	<ul style="list-style-type: none"> •Lin, •Chanvre •Sisal •Noix de coco •Caoutchouc •Abaca 	<ul style="list-style-type: none"> •revêtement de porte •garnitures au dos des sièges •tablettes de l'emballage •Fond de siège •Coussins de dos •Appui-tête •Panneaux de carrosserie, planché •Tuyaux flexibles pour le carburant •Systèmes de freinage 	Mercedes Benz Class A, C, E, S
BMW	<ul style="list-style-type: none"> •Lin, •Sisal •Coton •laine •fibre de bois 	<ul style="list-style-type: none"> •garnitures intérieures des portes et panneaux •isolation acoustique •rembourrage •coussins sièges arrières 	3, 5, 7 séries
Toyota	<ul style="list-style-type: none"> •Kénaf 	<ul style="list-style-type: none"> •étagères •Soutient du corps 	Lexus i-foot/i-unit
GM	<ul style="list-style-type: none"> •Mélange lin/kenaf 	<ul style="list-style-type: none"> •plateaux de l'emballage •inserts de panneau de porte •dossier de siège •plancher de l'aire de chargement 	Satum, L300s Opel, Vectras Cadillac DeVille, GMC Envoy, Chevr
Honda	<ul style="list-style-type: none"> •Fibre de bois 	<ul style="list-style-type: none"> •plancher de l'aire de chargement 	Pilot SUV
Ford	<ul style="list-style-type: none"> •Maïs •fibre de bois 	<ul style="list-style-type: none"> •Pneus •Insert de porte 	Fiestas Ford, Freestar

L'industrie du papier [65] est également une grande consommatrice de fibre végétale, en particulier de bois, mais également de paille de blé, de chanvre, de lin ou de coton afin de produire la pâte à papier après plusieurs procédés chimiques et mécaniques.

3 Fibres d'asclépiade pour les matériaux d'avant-garde

Les plantes et fibres citées précédemment ont connu plusieurs années de recherches et de développement. Cela permet de mieux cerner leurs avantages et leurs défauts. L'usage des fibres d'asclépiade reste récent, mais prometteur grâce à sa composition chimique et sa structure creuse, lui octroyant des propriétés intéressantes. L'asclépiade apporte des solutions naturelles à certains écueils de l'usage des fibres naturelles comme l'hydrophilicité, la densité, ou la nécessité de traitements chimiques.

Dans ce manuscrit, la seule partie utilisée de l'asclépiade est la soie végétale contenue dans la cosse. Il y sera fait référence sous le nom de soie ou de fibre d'asclépiade. La tige et les feuilles de cette plante ne rentrent pas en compte dans le cadre de ce sujet.

3.1 Mise en contexte du développement de la soie d'Amérique

L'asclépiade, sous sa variété *Asclepias Syriaca L.*, est une plante originaire de l'Amérique du Nord. Longtemps considérée comme une mauvaise herbe, sa culture s'intensifie depuis quelques années. Ce regain d'intérêt est dû à divers facteurs. En premier lieu, on retient un contexte écologique, l'asclépiade est nécessaire à la survie du papillon Monarque (en tant que source de nourriture). Cette plante présente également l'avantage de pouvoir être cultivée sur des sols relativement pauvres où il n'est pas possible de cultiver du maïs ou de l'orge. Dans le contexte agricole actuel, une plante n'empiétant pas sur les cultures céréalières et à moindre coût est un avantage certain. Ensuite, les propriétés d'hydrophobicité de la soie de l'asclépiade commencent à faire l'objet de recherches scientifiques et techniques par l'industrie textile afin de mettre en place des vêtements bio conçus. Les fibres de l'asclépiade peuvent également servir d'absorbant pétrolier sur terre et en mer en combinant ses propriétés hydrophobes et lipophiles. Les

atouts principaux de l'asclépiade reposent sur sa structure creuse lui conférant une très faible densité et sa composition chimique lui octroyant une hydrophobicité naturelle élevée. Bien que l'asclépiade présente de bonnes propriétés, cette plante reste difficile à caractériser et à mettre en œuvre principalement à cause de sa structure creuse et de sa faible longueur de fibre. Les propriétés chimiques, physiques et morphologiques des plantes changent en fonction des régions dont elles sont issues, une caractérisation de la fibre d'asclépiade utilisée sera donc nécessaire. Cependant une fois la plante cultivée et récoltée, il faut être capable de donner une valeur ajoutée à cette dernière. L'asclépiade ayant longtemps été délaissée par les agriculteurs, les industriels et les chercheurs cette plus-value est quasi nulle à l'heure actuelle. Certains agriculteurs commencent à la cultiver dans une optique écologique (survie du papillon Monarque) et des sociétés s'intéressent à ces récoltes pour l'instant utilisées comme vulgaire biomasse. Néanmoins, il existe des applications pour cette plante. Les graines de l'asclépiade présentent des capacités de productions d'huile susceptibles de fournir une source matières premières pour les biocarburants [66]. La soie présente dans la cosse peut être cardée afin de créer un tissu et des fabriques. Elle a également connu une application, temporaire, dans les gilets de sauvetage de la marine. La soie étant hydrophobe et les matières synthétiques venant à manquer durant la Seconde Guerre mondiale, la soie de l'asclépiade fut utilisée comme substituant [67].

3.2 Culture de la plante

L'asclépiade est cultivé en Amérique du Nord, au Moyen-Orient (sous le nom d'Estabragh) et en Asie (sous le nom d'Akund), la Table VI [68] donne une liste de noms sous lesquels l'asclépiade est connue en fonction de la région. En fonction de la localisation géographique, les variétés peuvent différer : *Asclepias Syriaca* en Amérique du Nord, *Calotropis gigantea* au Moyen-Orient et *Calotropis Procera* en Asie. Cependant, la soie de l'asclépiade présente dans tous les cas un lumen important et une densité très faible.

L'asclépiade commune est une herbacée indigène vivace du Québec. Ce sont les follicules qui contiennent la soie végétale, ces fruits sont récoltés entre la mi-septembre et la mi-octobre lorsqu'ils arrivent à maturité. Toutefois, elle est devenue envahissante à la façon d'une mauvaise herbe. Elle colonise principalement les champs, les bordures de routes et les zones en friches. Toutefois, elle n'est pas appréciée par l'humain et les animaux à l'exception de la chenille du papillon monarque dont c'est sa seule source de nourriture.

Table VI : Dénomination de la fibre d'asclépiade à travers le monde

Région/langue	Dénomination
Anglais	Milkweed Silkweed Silky milkweed Butterfly flower Silky Swallow-wort Virginia Silkweed
Français	Asclépiade de Cornut Asclépiade de Syrie Cochons de lait Cotonnier Herbe à la ouate Petits cochons Soyer d'Amérique Soyer du Québec Herbe aux perruches Langue de vache
Moyen-Orient	Estabragh Mudar
Asie	Akund Aak

Dans le cadre de cette étude, la variété utilisée sera l'asclépias Syriaca qui est l'espèce la plus répandue en Amérique du Nord. Les plants sont cultivés dans la vallée du Saint-Laurent, Mauricie.

La Figure 8 montre le développement de l'asclépiade, la tige de cette plante atteint entre 100 et 150 cm de haut et elle est généralement simple et droite. La tige, comme le reste de la plante, contient un latex blanc et collant, légèrement toxique.



Aspect général



boutons de fleurs et papillon monarque



Fleurs



Croissance des fruits



Fruits



Fibres attachées aux graines



Arrivée à maturité des follicules



Intérieur de la cosse

Figure 8 : Évolution de l'asclépiade

La longueur des feuilles de l'asclépiade commune est de 10 à 20 cm. La floraison a lieu durant l'été, révélant des fleurs roses ou blanchâtres disposées en ombelles. Le fruit de l'asclépiade, d'une longueur entre 7 et 10 cm, une fois arrivé à maturité, s'ouvre pour laisser sortir les graines attachées à de long fils de soie végétale. Le follicule peut contenir environ 150 graines.

Une fois le plant arrivé à maturité, les follicules (cosses) sont récoltés mécaniquement afin d'être traités. Les fibres sont extraites des cosses et séparées des graines afin d'être séchées puis stockées.

3.3 Élaboration de matériaux souples

Du fait de leurs structures et de leurs faibles longueurs, les fibres d'asclépiade ne peuvent être filées efficacement. Certaines études ont été menées afin de mélanger l'asclépiade avec du coton afin d'améliorer sa tenue lors du filage, mais des résultats probants nécessitaient un mélange 90 % coton pour 10 % d'asclépiade [69]. À cause de cette particularité, l'asclépiade se trouve principalement dans des tissus non tissés ou sous forme de rembourrage.

D'autres méthodes de production ont dû être mises en place. La principale et qui sera utilisée par la suite est la méthode de cardage. Cette méthode permet de mélanger et de répartir les fibres naturelles, mais aussi des fibres synthétiques créant ainsi un ensemble sous forme de voile pouvant être adapté selon les demandes. L'étape de cardage permet d'obtenir un tissu de fibres fin et fragile. Ces films sont alors superposés jusqu'à la densité souhaitée, la cohésion est assurée par thermoliage. Le thermoliage permet la création de matériaux ayant plusieurs caractéristiques : en premier lieu, ils conservent une grande souplesse ce qui les rend faciles d'utilisation pour l'industrie lors du design de composite [70]. La souplesse et la rigidité du matériau peuvent être réglées en réglant la température, la pression et le temps exercés sur le composite. Au terme du thermoliage, les films sont devenus des voiles non tissés ou VNT prêts à être employés pour plusieurs usages.

La technologie des matériaux souples est principalement utilisée dans l'industrie, mais est également étudiée par la recherche. L'appellation matériaux souples se caractérise par une base industrielle diversifiée et une offre de produits variés. Les secteurs d'applications des textiles à usage technique, des géosynthétiques, des membranes, des films et autres matériaux souples à valeur ajoutée représentent tous une branche produisant un produit fini. Regroupés sous le sigle « matériaux souples », ces produits sont utilisés dans de nombreuses applications liées à divers domaines : l'agriculture, la construction, l'automobile, l'habillement, le matériel de transport, l'environnement, la protection, l'emballage, le médical (hygiène et soin), le sport et les loisirs, etc.

Les matériaux souples peuvent se présenter sous plusieurs formes : la première est un mat ou non-tissé de fibre dans lequel les fibres sont maintenues par un procédé physique ou chimique, la seconde est un tissé dans lequel les fibres sont entrecroisées de façon à améliorer fortement leur tenue, on pense notamment au filage du lin ou du chanvre pouvant mener à la création de fabriques, la troisième est un composite souple. Suite à l'opération de cardage, les VNT conservent une partie des propriétés de la soie à savoir l'absorption des huiles, l'hydrophobicité, les propriétés antibactériennes. La nature hydrophobe des fibres les rend initialement compatibles avec les fibres synthétiques dispersées afin de maintenir la structure, contrairement aux autres fibres devant recevoir un traitement afin d'améliorer. Cette prédisposition fait que les VNT peuvent directement être employés sans subir d'autres traitements.

3.4 Caractéristiques de la soie

La soie d'asclépiade possède plusieurs propriétés frappantes à commencer par sa morphologie unique.

3.4.1 Caractéristique physique et morphologique

En premier lieu, la soie présente un état de surface propre et uniforme comme le montre la Figure 9. Cette uniformité alliée aux huiles et cires lui confère sa douceur qui lui a valu son nom de soyer du Québec. Mécaniquement parlant, l'absence de

défauts de surfaces et de zones de concentrations de contraintes laisse penser que les propriétés seront uniformes le long de la fibre et qu'il ne sera pas nécessaire d'utiliser de traitements chimiques afin de réparer la surface [71].

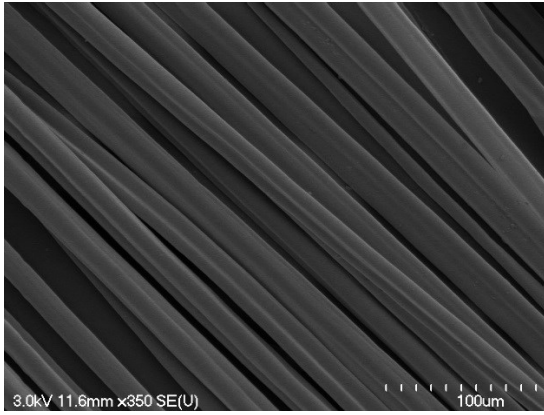


Figure 9 : État de surface de l'asclépiade

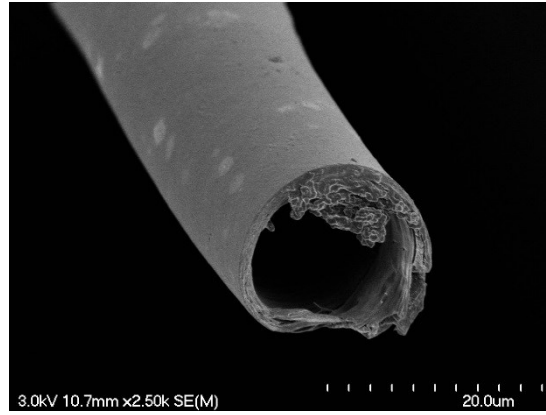


Figure 10 : vue en coupe de l'asclépiade

La Figure 10 met en avant le second aspect morphologique de l'asclépiade : son lumen. À l'instar du coton, la soie de l'asclépiade est issue de la croissance d'une seule cellule végétale. Néanmoins, alors que le coton s'affaisse sur lui-même lors du processus de séchage, la fibre d'asclépiade ne subit aucun affaissement : l'ouverture du lumen reste totale [72]. Cet espace représente 80-90 % du volume de la fibre, les 10-20 % restant sont occupés par le mur végétal.

3.4.2 Composition chimique

L'asclépiade, en tant que fibre, est un coproduit de l'exploitation de la plante dans le sens où l'on n'utilise ni la tige ni les feuilles. En tant que fibre, le taux de cellulose (50 %) est comparable à ceux des autres plantes, notamment le kapok (43-50 %), mais demeure faible si on le compare à des tiges comme dans le cas des fibres de lin (60-70 %). De plus, elle possède un fort taux de lignine (13-23 %), composé hydrophobe, donnant ainsi lieu à sa grande hydrophobicité. La Table III montre clairement que l'asclépiade en possède l'un des taux les plus élevés parmi les fibres usuelles.

L'origine ainsi que les conditions de croissance (sols, humidité, ensoleillement, etc.) peuvent influencer les pourcentages des constituants. La Table VII montre les valeurs en termes de compositions pouvant être trouvés dans la littérature en fonction la variété.

Table VII : Composition des fibres d'asclépiade en fonction de l'espèce

Auteurs Variété	Cellulose %	Hémicellulose %	Lignine %	Pectine %	Cire %	cendre %
Karthik et al. <i>Pergularia daemia</i> [73]	59±2.0	23± 1.0	13 ±0.8	4± 0.5		1.5± 0.4
Ashori et al. <i>Calotropis Gigantea</i> [19]	49± 1.1	20± 2.3	23 ±0.6	10± 0.9		3.8± 0.4
Knudsen [74]	55	24	18	3		-
Reddy et al. « milkweed floss » [70]	52.1±2.1	-	21.3±2.6	-	-	-
Yang et al. Akund fiber [75]	55.5	21.91	16.2	0.32	4.0	-
Spiridon et al. « <i>Aslepias Syriaca</i> L. seed hairs » [76]	54.9	18.0	19.3	-	-	0.9

Pour déterminer les constituants de l'asclépiade syriaca, plusieurs études ont été effectuées Timell et *al.* ont caractérisés chimiquement la cellulose et l'hémicellulose de la soie et des tiges d'Asclépias syriaca [77], [78]. L'holocellulose a été extraite par une solution d'hydroxyde de sodium d'une part et part chloration afin d'évaluer le poids moléculaire ainsi que sa distribution. L'hémicellulose a été isolée par une solution de potassium d'hydrogène sous atmosphère inerte. Les analyses montrent que la composition de la cellulose est proche de celle du kapok et que le poids obtenu est supérieur à celui trouvés pour le coton ou le lin. Malgré la présence d'un haut degré de polymérisation de la cellulose, la fibre présente de mauvaise propriété mécanique à cause de la présence de xylane. Finalement le degré de polymérisation a été établi et un modèle simplifié de l'hémicellulose proposé.

Spiridon et *al.* ont extrait la cellulose de soie grâce à une hydrolyse enzymatique en présence de liquide ionique [79] après avoir travaillé sur la tige de la même manière [76]. L'hydrolyse enzymatique de la cellulose est un procédé catalytique hétérogène durant lequel les enzymes désagrègent les composants. Les liquides ioniques sont utilisés pour préparer la cellulose avant le traitement. Les extractions ont été effectuées à partir des méthodes TAPPI. La cristallinité de la cellulose a été étudié par FT-IR. Cependant, il apparaît qu'une caractérisation complète des composés des fibres n'a pas été effectuée : aucune distinction n'est effectuée sur les extractibles ou la caractérisation des cires.

3.4.3 Dégradation

Gu et al. [80] ont étudié la décomposition de la soie d'asclépiade identifiant ainsi trois étapes. Un premier exotherme entre 100 et 300 °C conduisant à une perte de masse de 58 %, une combustion rapide entre 300 et 450 °C pour une perte de masse de 38 % et finalement 0,6 % de pertes entre 450 et 600 °C. Le premier composé à se dégrader est l'hémicellulose suivie de la longue dégradation de la lignine et enfin la cellulose. Ces valeurs permettent d'estimer la composition chimique de l'asclépiade.

La soie d'asclépiade possède également des propriétés antibactériennes ce qui vient renforcer ses attraits pour le domaine textile. Karthik et al ont testés les propriétés antibactériennes des fibres d'asclépiade brutes sur *Staphylococcus aureus* et *Escherichia coli* [20]. Il semble que ces propriétés soient présentes pour la fibre brute, un traitement chimique ou un lavage lui retire totalement cette propriété, il convient donc de faire attention au conditionnement de la fibre afin de conserver cette propriété. Les tests dans des boîtes de pétri montrent une zone d'inhibition autour des fibres de 32-39mm pour *S. aureus* et de 21-24mm pour *E. coli*. Les analyses quantitatives démontrent une réduction bactérienne de 93,7 % dans le cas de *S. aureus* et de 16,77 % pour *E. coli*. Toutefois des études de dégradation microbiologique des fibres n'ont pas été rapportées.

En définitive, l'asclépiade présente des propriétés intéressantes si les mesures sont prises afin de pouvoir mettre en place un processus de fabrication et de conditionnement efficace.

3.5 Traitement des fibres

Les prétraitements et les traitements ultérieurs permettent d'améliorer certaines propriétés des fibres. Les traitements chimiques tels que la benzylation et l'acétylation sont des exemples de traitements visant à diminuer le caractère hydrophile des fibres en fonctionnalisant la surface. Cependant, ils nécessitent un nettoyage de la surface afin d'être pleinement efficaces. Ces traitements bien qu'efficaces requièrent l'emploi de produits dangereux pour l'environnement. La plupart de ces traitements visent donc à protéger la fibre ou réduire le nombre de sites pouvant capter l'eau en surface. Toutefois, la nature possède ses propres défenses. L'action de la cire est mal connue et mal évaluée, celle-ci est usuellement retirée afin de pouvoir accéder à la surface de la tige. Pour l'asclépiade, il est important de déterminer l'action du prétraitement afin de ne pas réduire les propriétés hydrophobes de la plante. La cire, en particulier, joue un grand rôle comme barrière hydrophobe et détient un rôle capital lors de l'absorption d'huile.

3.5.1 Traitements chimiques

Les méthodes de traitements chimiques se caractérisent par leurs capacités à nettoyer la surface de la fibre, mais aussi à la modifier. Cela permet de limiter le procédé d'absorption de l'eau, d'améliorer l'état de surface ainsi que l'interface entre les fibres et la matrice. Plusieurs critères sont retenus pour le choix de la procédure : 1) efficacité 2) absence de modifications interne de la fibre, 3) utilisation de produits accessibles à grandes échelles (industrialisation) et possédant un impact minimal sur l'environnement 4) absence de techniques et d'instrumentation complexe.

Le groupe Bisanda et al. [81], ont utilisés un traitement benzène et alcool dans l'optique d'utiliser un traitement au silane par la suite sur du Sisal. Le protocole permettant de retirer les cires consiste à plonger les fibres dans 2000 mL d'une solution 1 : 1 de benzène/alcool. Les fibres sont trempées pendant 24 h puis rincées à l'alcool et à l'eau distillée. Finalement les fibres sont immergées dans une solution d'hydroxyde de sodium à 0,5M pendant 72 h puis lavé à l'eau distillée avant d'être séché. Finalement, les résultats montrent une augmentation de l'absorption d'humidité par rapport aux fibres non traitées, mais une meilleure tenue mécanique lors de la création des composites.

Mohanty et al [82], ont utilisé une procédure similaire en utilisant un ratio 1 : 2 en alcool/benzène pour des fibres de jutes. Ils proposent également une méthode alternative, les fabriques de jutes sont lavées dans une solution détergente à 2 % à 70 °C pendant 1 h. Elles sont ensuite lavées à l'eau distillée puis séchées dans un four à 70 °C. Les auteurs ne rapportent aucun changement visuel sur les fabriques après avoir retiré les cires. Les spectres FT-IR montrent les pics caractéristiques de l'hémicellulose autour de 1740 cm⁻¹ pour les fabriques ayant subi le lavage au détergent et celles ayant subi un décirage classique. Ils rapportent également la disparition de ce pic pour le traitement alcalin et attribuent cela à un changement de structure. En utilisant 20 % de perte de masse comme référence dans les analyses ATG, les auteurs rapportent une diminution de poids à 281 °C pour les fibres ayant subi un décirage et 286 °C pour celles ayant subi le

traitement au détergent. Du point de vue des composites, ceux provenant du décirage présentent de meilleures propriétés en traction, flexion et absorption d'énergie que ceux provenant des fibres ayant subi le traitement au détergent.

Le groupe de recherche Mani et al. [83] a testé un protocole similaire sur des fibres de Kapok conduisant à une augmentation du taux de cristallinité (ayant retiré les parties amorphes) et une amélioration de l'état de surface du matériau. Retirer les cires rend également le matériau moins durable.

Abdullah et al. [84], ont étudié l'influence d'un traitement avec du chloroforme avec pour objectif l'étude de l'absorption d'huile. Le procédé utilisé est celui d'un traitement soxhlet avec 5 g de kapok pour 200 mL de chloroforme pour une durée de 4 et 8 h. Ce solvant est choisi en raison de son hydrophobicité le rapprochant de la surface cireuse des fibres. Après filtration, les fibres sont séchées au four à 60 °C pendant 24 h. Les analyses FT-IR ne montrent pas de différences entre 4 et 8 h de traitements, d'autres articles confirment les mêmes bandes pour 1 h de traitements. Les analyses SEM ne montrent pas de changements significatifs après le traitement, alors que les traitements alcalins tendent à produire les fibres dont le lumen est affaîssé. Des traitements trop agressifs peuvent également conduire à une perte de la coloration. Lors de l'absorption d'huile, la cire joue un rôle important, mais les différences de résultats entre les traitements montrent que d'autres phénomènes rentrent en compte. En premier lieu l'ouverture du lumen, mais aussi le fait que la structure de la fibre se tord, la rugosité de surface, la porosité et la finesse sont autant de paramètres à prendre en compte. Le fait de retirer la cire ainsi que l'écrasement du lumen conduit à un abaissement important de la pression de capillarité ce qui explique pourquoi le traitement alcalin est beaucoup moins efficace que le traitement au chloroforme.

Certains travaux effectués dans d'autres domaines apportent également certaines approches afin de retirer les cires. Dans le cadre de la surveillance atmosphérique, certaines équipes utilisent les métaux et autres composés lourds emprisonnés dans la cire des feuilles ou des aiguilles des arbres afin de suivre leurs évolutions et leurs concentrations.

Porter et al. [85] ont utilisé l'acide éthylène diamine tétraédrique (EDTA) afin de décirer des feuilles et analyser les métaux lourds prisonniers. Les feuilles sont plongées 30s dans l'acide avant d'être abondamment rincées à l'eau distillée. L'utilisation de l'EDTA montre une grande efficacité, mais aucune attention n'est accordée à l'état des feuilles après le traitement. Cette étude fait également part de l'inconsistance et de la diversité des procédures d'extraction des cires.

A.Wytenbach et al. [86] [87][61] utilisent un mélange toluène/tetrahydrofurane [1:1] pendant une minute sous agitation mécanique afin de retirer la cire à la surface des aiguilles de pin ainsi que tous les éléments incorporés à l'intérieur. D'après les auteurs, cette méthode n'est pas destructive pour les composants autres que la cire.

3.5.2 Traitement physique

Les cires sont les éléments les plus simples à retirer, la plupart des traitements chimiques en viennent facilement à bout. Néanmoins, à cause de leurs propriétés, les garder ou contrôler le pourcentage de cire pourrait être intéressant.

La dégradation des cires intervient entre 100 et 150 °C, un traitement thermique devrait donc pouvoir retirer les cires sans endommager la fibre ou sa surface. Park et al. [88] ont comparé plusieurs traitements dont un traitement thermique, 140 °C, 2 h sur des fibres de chanvre et de jute. Les tendances montrent une diminution des propriétés mécaniques. Cela pourrait être expliqué par la disparition des cires, mais aussi de l'eau.

Une alternative au traitement thermique est l'utilisation de la vapeur. Ce traitement a été initialement développé pour le bois, mais son application sur les fibres naturelles cellulosiques a prouvé son efficacité. La première étape de ce traitement consiste à chauffer les fibres à 160 °C pendant 30 min dans un milieu saturé en humidité. Les fibres sont ensuite séchées dans un four à plus de 150 °C pendant 2 h. La première étape permet de dépolymériser l'hémicellulose et la lignine et de les transformer en molécules à masse moléculaire plus faible ayant des fonctions aldéhydes et phénoliques. Ces molécules réagissent lors de la seconde étape

(l'étape du séchage) pour se transformer en une résine résistante à l'eau qui permet de garder regroupées les microfibrilles de cellulose améliorant ainsi les propriétés mécaniques des fibres [89].

Chung et al. [90] ont étudié l'influence d'un traitement par radiation sur des fibres de Kapok. Les fibres ont subi une exposition contrôlée entre 100 et 1000 kGy (Gray). En utilisant des rayons gamma, il a été observé que les composés hydrophobes et les groupes hydroxyles de la lignine ont été nettoyés, ce qui rend les fibres plus résistantes aux flammes. De plus, les rayons gamma ne modifient que peu la surface de la fibre et le lumen reste intact.

3.5.3 Propriétés

3.5.3.1 Mesure d'angle de contact

La « dynamical contact angle » ou DCA est un appareil permettant de suivre l'évolution du poids de fibre lors de la pénétration dans un liquide. Cela permet de mesurer l'angle de contact afin de déterminer l'hydrophilicité ou l'hydrophobicité d'un matériau. Elle est influencée par de nombreux paramètres comme la rugosité, l'orientation des fibres immergées, et la sorption qui dépend de la viscosité du liquide. Ces mesures sont réalisées à l'aide du tensiomètre DCA-100 (First Ten Angstroms).

3.5.3.1.1 Méthode de la goutte posée

Cette méthode est une méthode de caractérisation simple et directe permettant de déterminer l'angle de contact. Une goutte de liquide est déposée sur le support solide à tester. À partir de l'image, prise par une caméra équipée d'un dispositif de grossissement, de l'étalement du liquide sur le solide à l'équilibre, l'angle entre la tangente à la goutte à la ligne de contact et le support est mesuré. Comme le montre la Figure 11, si l'angle de contact formé est supérieur à 90° le solide est dit hydrophobe (quand le liquide est de l'eau) et hydrophile quand il est inférieur à 90°.

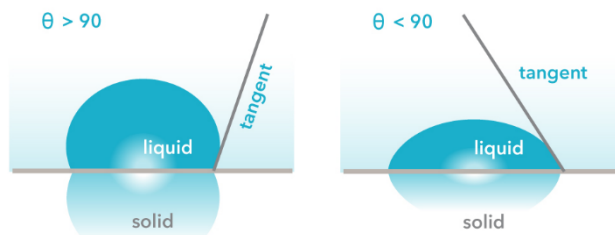


Figure 11 : angle de contact

3.5.3.1.2 Méthode de Wilhelmy

La fibre insérée dans une pince est reliée à une microbalance puis immergée dans une cuve remplie du liquide à tester et connue. La méthode utilisée est une méthode adaptée de la méthode dite de Wilhelmy. À l'origine cette méthode est utilisée avec une surface rectangulaire. Néanmoins, le principe reste identique à l'exception du calcul de la surface immergée. La microbalance enregistre la variation du poids P de la fibre lors de son immersion dans le liquide. L'angle de contact θ entre le liquide et la fibre est ensuite calculé par l'équation 1 :

$$\cos\theta = \frac{P}{\gamma_L \cdot l} \quad (\text{Équation 1})$$

Avec P le poids du liquide absorbé par la fibre, γ_L la tension de surface du liquide, et l le périmètre en contact avec le liquide.

Le manque de rigidité et la grande hydrophobicité de l'asclépiade posent ici certains problèmes techniques, notamment dus à la tension de surface. L'utilisation de l'eau comme liquide de référence est difficile, des huiles seront alors privilégiées, la Table VIII [78] donne une liste de produit pouvant être utilisés lors de ces tests. Avec γ_L la tension de surface du liquide, ρ_l la densité et μ_l la viscosité.

Table VIII : Liquides pouvant être testés en DCA

Liquide	γ_l (mN/m)	ρ_l (g/cm ³)	μ_l (mPa s)
Liquide non polaire			
<i>n</i> -Hexanes	18,4	0,664	0,326
<i>n</i> -Octanes	21,8	0,702	0,542
<i>n</i> -Tetradecane (TD)	26.6	0.761	2.23
<i>n</i> -Hexadecane (HD)	27,5	0,775	3,03
Decaline	31.5	0.888	2.50
1,4-Dioxane	33.0	1.034	1.260
α -Bromonaphtalene	44.6	1.483	5.107
Diiodomethane (DIM)	50.8	3.332	2.762
Liquide polaire			
Éthanol	22,1	0,789	1.162
Méthanol	22,7	0,792	0,577
Chloroforme	27,2	1.483	0,568
Phtalic-acid diethylester (PADE)	37.0	1.118	12.01
<i>N,N</i> -Dimethyl formamide (NNFA)	37.1	0.949	0.899
Aniline (A)	43.4	1.022	4.572
Dimethyl sulfoxide (DMSO)	44.0	1.104	2.140
Éthylène glycol (EG)	48,0	1.109	21,81
Formamide (FA)	58,2	1.133	3 812
Glycérol (G)	64,0	1.260	1.480

En utilisant différents liquides de tension de surfaces variées, il sera possible de déterminer ceux pouvant être appropriés pour l'étude de l'asclépiade.

3.5.3.2 Humidité, absorption d'humidité et dégradation

L'humidité influence de nombreux paramètres comme les propriétés mécaniques, la dégradation, le touché, etc. Pour cela, il est nécessaire de comparer des fibres et des applications avec un pourcentage d'humidité similaire. La détermination du taux d'humidité est effectuée par différence de poids, à l'aide d'un four chauffé à 105 °C pendant au moins 4 h. Si la manipulation est aisée avec des VNT ou des composites, la faible densité de l'asclépiade la rend sensible aux courants d'air, il convient donc de couvrir la coupelle pour limiter au maximum les pertes de matières.

Le retrait des cires doit conduire à une diminution de l'hydrophobicité, des tests d'absorption d'humidité permettraient de quantifier ce changement et évaluer l'impact de la lignine sur l'hydrophobicité. L'étude de la résistance des fibres face aux différentes dégradations se fait par le conditionnement des fibres dans un milieu approprié favorisant chacune des dégradations (25 °C et une humidité relative de 100 %)

3.5.3.3 Morphologie

La caractérisation microscopique permet de réaliser plusieurs études comme la qualité, la régularité et la morphologie de la fibre. Les analyses et les contrôles des fibres seront effectués avec un microscope électronique à balayage (MEB) Hitachi S-4700. La métallisation a été effectuée par plasma Or-Palladium.

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique de caractérisation de surface. Ses diverses modes permettent d'étudier la morphologie de surface (imperfection, entailles, brisures, etc.), mais aussi les changements de surfaces si une réponse différente est induite. Cette technique permettrait donc de vérifier, entre autres, l'action des traitements visant à retirer la cire de la surface et à caractériser la fibre. L'AFM (Digital instrument, Veeco, Nanoscope IIIa) est utilisé en mode tapping sur une surface de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$.

3.5.3.4 Densité

La densité de l'asclépiade est faible en raison de sa structure creuse. Il existe donc deux approches possibles pour calculer sa densité : une approche tenant compte du vide avec un modèle de cylindre plein et une seconde sans en tenir compte avec un modèle de cylindre creux. La bibliographie montre des valeurs de densité variables. La Table IX donne quelques exemples de densités.

Table IX : Densité de l'asclépiade dans la littérature

Source	A. Ashori et al. 2009 [17]	S. Hassanzadeh et al. 2015 [79]	S. Hassanzadeh et al. 2014 [80]	N. Reddy et coll. 2009 [81]	J-Y. F. Dréan et al. 1993 [82]
Densité (g/cm³)	0,68	0,97	0,89	0,9	1,47

La première approche se fait grâce à une colonne à gradient. La viscosité des liquides utilisés permet d'approcher les valeurs de la densité par affinage des quantités de liquides présentent dans la colonne. Cependant, l'asclépiade présente une forte lipophilicité ce qui pourrait amener à des résultats faussés si les liquides ne sont pas correctement choisis. La seconde approche utilise un pycnomètre à gaz (Hélium), le gaz se dispersant dans la partie creuse seule la partie pleine est pris en compte. Il existe également la possibilité de calculer cette densité par calcul théorique. En combinant la valeur obtenue pour la densité par le pycnomètre à gaz et le calcul théorique prenant en compte le lumen de l'asclépiade, la densité est de 0.3g/cm^3 .

3.5.3.5 Caractérisations mécaniques

Une caractérisation mécanique de la fibre permet de rendre compte de l'impact des prétraitements. Si ces derniers ont un impact sur la composition ou la structure de la fibre, les propriétés mécaniques vont diminuer. Les essais de traction sont effectués sur les fibres afin de caractériser les propriétés intrinsèques de l'asclépiade. Les tests sont pratiqués sur une machine de traction Zwick Roell Z050 avec une cellule de charge de 5N. La principale difficulté provient de la taille et de la structure des fibres : il convient donc de disposer d'un nombre important d'échantillons afin d'obtenir une valeur acceptable pour les fibres. Cette valeur est d'autant plus délicate à manier que les propriétés des fibres naturelles sont influencées par la grande inhomogénéité des fibres naturelles ainsi que par leurs taux d'humidité. La vitesse de traction est de 0,2 mm/min pour un écart entre les mors de 100 mm en accord avec la norme D3822 « standard test method for tensile properties of single textile fibers ».

3.5.3.6 Analyse thermique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) (Setaram Instrumentation) permet de suivre l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température ou du temps. Cela permet de contrôler la stabilité thermique des échantillons : si l'un des traitements retire ou dégrade des composés de la fibre, la stabilité thermique en sera affectée. Les cires et l'eau vont s'évaporer aux alentours de 100 °C, mais la

stabilité thermique pourra être observée avec les phases de dégradation des autres composés.

La Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) (TA Instrument Q10) permet de déterminer l'énergie absorbée par l'échantillon afin de vérifier si ce dernier présente un changement de phase en fonction de la température. La DSC devrait permettre d'observer la dégradation des composés, mais aussi de mesurer l'énergie échangée.

Le principal problème des analyses thermiques est la présence d'eau dans les échantillons qui vient perturber la lecture des données au tour de 100 °C. Il est nécessaire de sécher les échantillons voire d'effectuer plusieurs rampes de températures à la suite. Pour pallier à ce problème, il est possible d'utiliser la fonction de température modulée (TM-DSC) afin de créer des variations sinusoïdales de température. Les capacités calorifiques des éléments étant différentes, les variations d'énergies échangées seront plus facilement détectables.

4 Applications de la soie en ingénierie

La soie d'asclépiade n'a que peu d'applications à l'état brut à l'exception du remplissage où ses propriétés d'absorption en font un agent efficace contre les huiles. Néanmoins, la formation de films puis de VNT en fibre d'asclépiade permet la formation de composites où ses propriétés thermiques et sa densité seront exploitées plus efficacement. Ce procédé est intéressant dans une optique industrielle où les processus sont maîtrisés sur des mats de fibres. L'industrie automobile, en particulier, utilise ce processus pour divers projets comme les panneaux de portes [91].

4.1 Panneaux

L'intérêt de l'utilisation de mat pour les applications citées précédemment est de conserver la souplesse de ces matériaux ainsi que l'ouverture des fibres. Cependant l'ouverture reste importante même après compression. Dans ce cas, si la souplesse n'est pas un critère, il est possible de former des composites. Du fait du processus employé, les mats produits par le cardage se prêtent bien à la thermocompression. Les fibres synthétiques vont fondre et enrober la soie créant ainsi une matrice renforcée de fibre. Lors de la compression, l'utilisation de masques permet de contrôler l'épaisseur, permettant ainsi d'agir sur la densité.

4.1.1 Semi-structurales

Les fibres naturelles sont de plus en plus présentes pour les applications semi-structurales notamment en automobile [19]. Ces applications requièrent moins de résistances aux contraintes que les applications structurales où il est justifié d'utiliser des matériaux hautes performances comme la fibre de carbone ou de verre. Le principal critère de sélection pour l'amélioration des applications semi-structurales est le poids de la pièce considérée et par extension la densité.

Ashori et Bahreini [17] ont cherché à évaluer le potentiel de ces fibres pour les applications composites. Ils ont comparé les fibres provenant des tiges et de la soie avec celle de bois dur et mou et à certaines fibres naturelles usuelles afin de mettre à jour des alternatives aux matériaux fibreux qui sont actuellement obtenus

à partir du bois. Cette ressource venant à manquer, il convient de connaître des moyens de substitution viables et économiques. Cet article conclut que les fibres obtenues de la tige et de la soie se trouvent dans la même gamme de propriétés que les fibres naturelles utilisées actuellement (coton, lin, chanvre, kénaf, etc.) et possèdent donc le potentiel de remplacer ces fibres en tant qu'agent de renfort fibreux.

Nourbakhsh et *al.* [92] ont étudié le potentiel des fibres d'asclépiade en tant que renfort dans les matrices thermoplastiques en utilisant du Polypropylène (PP) et un agent de couplage (MAPP). Bien que cela s'éloigne de l'idée d'un matériau vert et recyclable, cette étude a montré que les propriétés mécaniques en traction et en flexion augmentent avec la concentration en agent de couplage. En plus du ratio d'agent de couplage, le ratio de fibre a également été observé, si les propriétés mécaniques augmentent, les tests d'impacts Izod montrent une diminution avec l'augmentation du taux de fibre entre 10 et 40 %. Srinivas et Babu [70] ont mené une étude similaire sur le taux de fibre, mais ont également observé l'effet de l'usinage sur les pièces. Les résultats portant sur le taux de fibres corroborent à ceux montrés par Nourbakhsh et *al.* Les composites utilisés dans ces deux études proviennent de techniques d'imprégnation et ne subissent pas d'étapes de cardage.

L'étude comparative, utilisant le cardage pour créer les composites, de Reddy et Yang [93], portant sur des composites PP/Asclépiade et PP/kénaf a montré que, à proportion équivalente, les composites à base d'asclépiade fournissent de meilleures propriétés en flexion et en traction. Ces derniers sont également plus rigides. Cette différence est attribuée à la structure évidée des fibres. La faible densité permet d'utiliser de plus grande quantité de matière conduisant à une réduction des vides.

Actuellement les fibres servant de matrice sont d'origine pétro-sourcées (Polypropylène [PP]/ Polyéthylène [PE]), un composite 100 % bio-sourcé voire 100 % biodégradable, pourrait donc avoir plusieurs applications notamment le biomédical. L'acide Poly lactique (PLA) répond à ce besoin en raison de ses

propriétés mécaniques proches de celles des résines thermo-sourcées, de dégradation et de sa compatibilité avec l'organisme[94].

Bhat et al. [95] ont réalisé une étude sur le thermoliage des non-tissés à base de PLA. Les fibres ont été cardées puis l'influence de la température lors du thermoliage a été étudiée. La température idéale se situe aux alentours de 145 °C afin d'éviter de trop importants phénomènes de relaxation apparaissant à de plus hautes températures. Néanmoins même à cette température, des trous apparaissent dans le mât suite au thermoliage. Cette étude montre qu'il est possible de carder des fils de PLA de 3 deniers x 76 mm ce qui pourrait être utilisable en remplacement des fibres synthétiques utilisées actuellement. De plus, la température suggérée ne dégrade pas thermiquement les fibres.

Sayanjali Jasbi et *al.* [96] ont traités les fibres d'asclépiades par une solution de NaOH (5 %) afin d'améliorer l'interface fibre matrice. Les fibres ont été mécaniquement mises sous forme de mat avec aiguilletage puis traitées. Le traitement a été effectué sur des périodes de 30, 60 et 90 minutes avant d'être neutralisé à l'acide et rincé à l'eau. Les mats formés ont servi à la formation de composites avec pour matrice le polyacétate de vinyle. Le traitement alcalin permet une amélioration des propriétés mécaniques des composites. Cette amélioration provient d'une augmentation de la rugosité de surface ainsi que d'une plus grande quantité de cellulose exposée. Si les propriétés augmentent pour des temps de traitements de 30 ou 60 minutes, elles diminuent lors d'une exposition de 90 minutes.

4.1.2 Acoustique

Du fait de la structure creuse des fibres d'asclépiade, les propriétés acoustiques de mats ou de panneaux ont été étudiées.

Hassanzadeh et al. [97] ont étudié et proposés un modèle afin de prédire le coefficient de réduction du bruit sur des mats de fibres d'Estabrag et de polypropylène creux. Les mesures ont été réalisées avec via la méthode du tube d'impédance où une onde est dirigée vers l'échantillon afin d'observer quelle

portion est diffusée, transmise ou absorbée. Les paramètres employés sont le pourcentage de fibre dans le mat, la densité de l'aiguilletage et la densité surfacique. Un plus grand pourcentage de fibre d'Estabrag montre une meilleure efficacité en terme réduction du bruit, cette diminution est attribuée à la structure creuse des fibres. Si la densité d'aiguilletage n'affecte pas les propriétés acoustiques du matériau, l'absorption d'énergie augmente avec la densité surfacique à cause de l'augmentation du nombre de fibre. Finalement, le modèle théorique incluant ces trois paramètres a pu être mis en place avec un coefficient de corrélation de 0.98. L'étude conclut sur le remplacement possible des fibres dans le domaine de l'automobile ou du bâtiment. Cette ouverture a été étudiée par la suite par la même équipe. Deux articles ont été produits en suivant la méthode de Taguchi afin de paramétrer les mats [98], [99]. Les résultats de ces trois études se recoupent en mettant en avant la structure creuse et la densité surfacique. Le coefficient d'absorption augmente avec la tortuosité et l'enchevêtrement des fibres. Les valeurs d'absorption maximales sont obtenues pour 1000 Hz, mais les auteurs soulignent que les études statistiques ne sont pas concluantes sur ce point.

Toutefois, il demeure possible de s'affranchir complètement de fibres synthétiques pour cette application. Ganesan et Karthik [100] ont liés les fibres d'asclépiades avec des fibres coton afin de produire des mats composés entièrement de fibres naturelles. Les mats obtenus sont comparés avec des mats kapok/coton dans les proportions 20/80, 40/60 et 60/40. Les auteurs rapportent qu'à pourcentages égaux les propriétés de l'asclépiade sont supérieures à elle du kapok en termes d'isolation. L'augmentation du taux de fibres creuses améliore la réduction du son. Cette chute de l'énergie sonore transmise est attribuée à la faible densité de l'asclépiade. La conductivité thermique des différents mélanges kapok et asclépiade présentent une évolution et des valeurs similaires.

4.2 Textile

Le marché des vêtements est actuellement détenu par les tissus synthétiques ou le coton. L'asclépiade ne peut pas égaler le coton ou les fibres synthétiques pour un usage régulier. Toutefois, les vêtements devant résister à des températures extrêmement basses comme les vêtements de sport de haute qualité représentent un marché accessible. La structure creuse de l'asclépiade favorise la rétention de l'air dans le vêtement, créant ainsi une couche isolante naturelle. Les principaux concurrents pour une application thermique dans les vêtements sont les plumes, la laine Mérinos et les fibres synthétiques.

La laine Mérinos dispose d'un excellent pouvoir isolant. Très fine et très performante, elle laisse échapper l'humidité de la transpiration, mais elle conserve une partie de l'eau ainsi recueillie à l'intérieur des fibres. Comme l'eau est un meilleur conducteur de chaleur que l'air, elle ajoute au pouvoir isolant de la fibre, et contribue à garder le corps bien au chaud. En revanche, la laine mérinos ne sèche pas rapidement et en cas de mauvais temps, elle perd tous ces avantages, hormis un certain pouvoir isolant.

Il existe plusieurs qualités de duvets. Ainsi, un vêtement épais isolé en duvet n'est pas nécessairement plus chaud qu'un semblable vêtement plus mince : tout dépend de la qualité de la plume du duvet. En général, plus la tige de cette plume est mince et souple, plus le duvet sera doté d'un pouvoir isolant accru. En outre, bien que le duvet de canard fasse preuve d'un excellent pouvoir isolant, le duvet d'oie est réputé de meilleure qualité. Cela dit, le duvet comporte quelques inconvénients : il perd sa capacité à emprisonner la chaleur, lorsqu'il est humide ou détrempé et demeure difficile à faire sécher. Il peut également susciter des allergies. Finalement son prix d'achat se révèle élevé [95].

Pour leur part, les isolants synthétiques sont plus lourds ($0,8 \text{ g/cm}^3$ pour les plumes contre une densité avoisinante 1.5 g/cm^3 pour les synthétiques) [101], moins faciles à comprimer et moins durables que le duvet, mais ils sont moins coûteux. En revanche, les isolants synthétiques absorbent moins bien l'eau et ils conservent plus facilement leur indice de chaleur tout en séchant plus rapidement [102]. Ainsi,

ils sont donc moins sujets à la moisissure et ils sont souvent plus appropriés pour la pratique d'activités qui entraînent la production d'humidité corporelle.

L'humidité est un problème récurrent pour les vêtements de haute performance, celle-ci entraîne moisissure, perte des propriétés et détérioration de vêtements. L'asclépiade présente un début de réponse grâce à ses propriétés hydrophobes. Sa faible densité (aux alentours de $0,3 \text{ g/cm}^3$) et sa structure en font un matériau prometteur si des études prouvent l'endurance de la fibre au cours du temps. Crews et al. [101] ont montré qu'un mélange 50 % asclépiade-50% plume possède une isolation similaire à un mélange 100 % plume. Cependant, une chute de l'isolation est observée lors du lavage des fibres.

Le coton est l'une des fibres les plus utilisées dans les applications textile, mais présente le désavantage de mal transmettre l'humidité, ce qui est un problème pour les vêtements de sports. Toutefois sa mise en forme est aisée. Afin d'allier les avantages des deux fibres, des mélanges asclépiades/coton ont été essayés. Pour estimer l'intérêt d'un tel tissu, le transfert de chaleur, la transmission de vapeur, la perméabilité à l'air et l'absorption ont été étudiés par Bakhtiari et al. [103] afin de définir le confort thermique de ce tissu. Les échantillons comprenant de l'asclépiade présentent de meilleurs taux de transmission d'humidité que les références en coton. La raison viendrait de la finesse et la nature creuse des fibres qui permettraient d'atteindre l'équilibre liquide vapeur plus rapidement. La capillarité est également plus élevée. A l'inverse la conductivité thermique est bien plus basse conduisant à une meilleure isolation, l'air prisonnier dans les lumens ayant une faible conductivité thermique.

4.3 Absorption d'huile

La problématique de l'absorption d'huile est un problème pouvant être abordé à plusieurs échelles : l'échelle humaine (une fuite par exemple) qui doit pouvoir être gérée par des carrés absorbants pouvant capter et retenir l'huile sur une surface solide jusqu'à l'échelle d'une catastrophe maritime comme celle de l'Erika (décembre 1999) ou celle de l'Exon Valdez (mars 1989). Les moyens employés doivent supporter des contraintes différentes comme la flottaison afin de limiter la

propagation de la marée noire, la rétention de l'huile et non de l'eau, le coût, la réutilisation et la biodégradation de l'absorbant. Actuellement, les fibres les plus utilisées sont des fibres polymériques notamment le polypropylène (PP) et la mousse de polyuréthane. Mais des études sont menées depuis plus de 20 ans pour trouver des alternatives à ces fibres. Toutefois, les matériaux et les fibres cellulosiques représentent l'une des voies de recherches les plus prometteuses au regard de leurs capacités d'absorptions et de leurs disponibilités.

Bien que les absorbants synthétiques montrent une grande efficacité pour l'absorption des huiles, des résultats tout aussi impressionnants apparaissent avec l'utilisation de matériaux à base de plantes. Les fibres issues du kapok et l'asclépiade montrent des résultats similaires voire supérieurs à ceux obtenus avec du PP classique.

Choi et Cloud [104] ont comparé l'absorption pour l'asclépiade, le coton et le kénaf afin de déterminer leurs potentiels dans le nettoyage de composés huileux. L'asclépiade possède la meilleure capacité d'absorption suivie par le coton et le kénaf. Cette propriété provient de l'important pourcentage de cires en surface combiné à son important lumen qui ne s'affaisse pas contrairement à celui du coton. Ces tests montrent également que les cires jouent un rôle prépondérant : les prétraitements alcalins réduisent fortement la quantité d'huile absorbée par l'asclépiade. En revanche une simple extraction mécanique suffit à retirer la quasi-totalité de l'huile ouvrant ainsi la voie à une potentielle réutilisation. L'étude conclut sur l'intérêt du remplacement total ou partiel de fibre de PP par des matériaux tels que l'asclépiade. La suite de cette étude est complétée par les observations d'un microscope électronique à balayage environnemental (MEBE) [105] afin de comprendre les mécanismes d'absorptions mis en jeu. Les clichés MEBE montrent la réduction jusqu'à la disparition de l'huile retenue en surface par les forces d'interaction et les forces de Van der Waals. L'hypothèse avancée repose sur l'évaporation de composés volatils et au fait que l'asclépiade ait atteint son maximum d'absorption.

Rengasamy et al. [43] ont étudié l'absorption de l'asclépiade et de kapok avec du PP via le cardage et le thermoformage. Les matériaux utilisés sont composés d'un mélange 70/30 de fibre végétale et de PP. Les voiles en sortie sont laissées dans un four à 200 °C pendant 36 s afin de renforcer la cohésion du voile, différentes pressions sont également appliquées. La densité des mâts utilisés est étudiée au travers d'une valeur de porosité. Finalement les voiles conçus à partir de kapok et d'asclépiade présentent des capacités correctes, mais inférieures à ceux conçus avec du PP. La raison viendrait de la différence de porosité : en raison de l'assemblage des fibres par le cardage, les fibres sont proches conduisant ainsi à une diminution de la porosité et une diminution de la quantité d'huile absorbée. Lorsque la porosité diminue, l'asclépiade présente l'apparition de bulles d'air. Lors du remplissage de la fibre, le diamètre des fibres d'asclépiade étant fin, cette dernière se plie sous la pression chassant l'air contenu, mais diminuant ainsi le volume d'huile pouvant être stocké. Néanmoins, même si l'asclépiade se révèle moins performante en termes de capacité d'absorption (g/g) que le PP à faible porosité, cette tendance s'inverse à haute porosité lorsque le lumen peut pleinement jouer son rôle.

De plus, les fibres naturelles présentent un avantage sur les fibres synthétiques. La dispersion de fibres produites par l'homme est un danger écologique du fait de leur persistance dans la nature [101]. Les fibres cellulosiques peuvent quant à elle se dégrader naturellement dans ce milieu en cas de rupture de l'enveloppe ou d'oubli lors du ramassage.

Une amélioration de l'absorption peut être observée suite à une modification de surface, les travaux de Wang et al [102] montrent une augmentation de plus 45 % de la quantité d'huile (diesel) absorbée suite à la fonctionnarisation de la surface par dodecyltriméthoxysilane hydrolysé (DMTS). Cette manipulation renforce l'hydrophobicité et la capacité d'absorption.

5 Article 1 : Caractérisation chimique des composés de fibres d'asclépiade

5.1 Avant-propos

Auteurs et affiliations :

- a) Clément Richard, étudiant en maîtrise, Université de Sherbrooke, Faculté de Génie, Département de Génie Mécanique
- b) Patrice Cousin : associé de recherche, Université de Sherbrooke, Faculté de Génie, Département de Génie Civil
- c) Mohammadreza Foruzanmehr : associé de recherche, Université de Sherbrooke, Faculté de Génie, Département de Génie Civil
- d) Saïd Elkoun : professeur associé, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de Génie Mécanique
- e) Mathieu Robert : professeur associé, Université de Sherbrooke, Faculté de Génie, Département de Génie Civil.

Date de soumission : 16/11/2017

État de l'acceptation : Version soumise

Revue : Separation Science and Technology

Titre français : Caractérisation chimique des composés de fibres d'asclépiade

Résumé français :

La fibre d'asclépiade est l'un des candidats actuels pour l'allègement des composites, les matériaux absorbants et l'isolation. Parmi les nombreuses variétés existant dans le monde, *l'asclépias syriaca L.* a récemment été cultivé dans la vallée du Saint-Laurent, Québec, Canada pour des applications commerciales. Du fait du manque d'informations sur cette fibre, une étude a été menée afin d'isoler et caractériser les composants. Trois procédures distinctes ont été utilisées pour séparer les composants qui ont ensuite été analysés par différentes techniques (MEB, FTIR, XPS, GC/MS). De plus, l'index de cristallinité (IC) de la cellulose

extraite a été calculé selon plusieurs méthodes de DRX. Les résultats expérimentaux montrent que *l'asclépias syriaca* est composé de 40-45% de cellulose, 35-40% d'hémicellulose, 15 % de lignine, 3 % de sucres et 3 % de cires. L'IC de la cellulose est compris entre 60 et 70 %.

5.2 Abstract

Milkweed floss is a potential candidate for lightweight composite, absorption materials and insulation. Many species of milkweeds exist through the world. One of them, *Asclepias Syriaca* L., has been recently grown in Quebec, Canada, for commercial applications. Because of the lack of information about the composition of this fiber, a study has been conducted to isolate and characterize fiber components. Three different procedures were used to separate the components, which have been analyzed by different techniques (SEM, FTIR, XPS, and GC/MS). Moreover, the crystallinity index (CI) of the cellulose extracted has been measured according to several XRD methods. Experimental results shows that *Asclepias Syriaca* is constituted of 40-45% cellulose, 35-40% hemicellulose, 15% lignin, 3% free sugars and 3% wax. The crystallinity index of cellulose lays between 60 and 70%.

Keywords: *Asclepias syriaca* L., Milkweed, Natural fiber, Ecofriendly materials, extraction, composition, crystallinity, FTIR.

5.3 Introduction

Milkweeds are herbaceous perennial plants named for their milky sap. Among the 140 species of milkweeds, *Asclepias Syriaca* L. naturally grow on poor soils of the Northeastern of North America. Milkweed seeds bear silky fibers, known as floss and sometimes, silk of America. These fibers are hollow, have waxy surfaces and consequently, present unique properties, such as lightness, sound and thermal insulation [100], oil absorption [106] and damp proofing [27]. Those properties had been exploited for technique clothing [77], [78].

Natural fibres are composites of cellulose fibrils in a matrix of hemicellulose and lignin [79]. Their structure involves multiple walls which are concentrically stacked around the lumen. Several other component such as the pectin are disperse with the lignin and waxes are present on the outers surfaces (Figure 12).

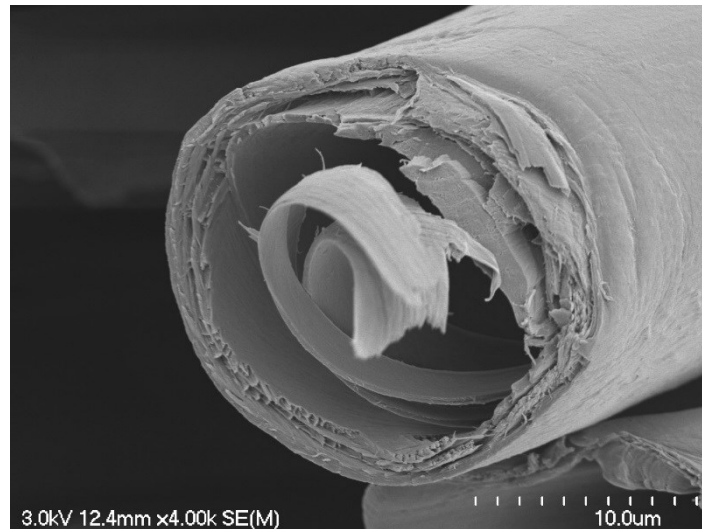


Figure 12 : Milkweed fiber

To determine the constituent of *Aslepias Syriaca* fiber several methods had been established. Timell et *al.* chemically characterised cellulose and hemicellulose from floss and stem [76]. The holocellulose was extracted by a solution of sodium hydroxide and from chlorite holocellulose to evaluate the molecular weight and molecular-weight distribution. The cellulose composition is close to kapok's and the molecular weight is higher than that found on cotton or flax. Despite the presence of this high degree of polymerisation cellulose, the fiber has very poor strength properties due to the high content of xylan. The hemicellulose was isolated by potassium hydroxide under nitrogen. Finally the degree of polymerisation is established and a simplified structure of the hemicellulose is proposed.

Spiridon et al. explored the enzymatic hydrolysis with ionic liquids [19], [70], [73]–[75] on milkweed floss after working on the bark with the same method [107]. Enzymatic hydrolysis of cellulose is a heterogeneous catalytic process in which the enzymes are adsorbed by cellulose surfaces in order to affect hydrolysis. The ionic liquids were used to prepare the cellulose before hydrolysis. The characterization of the floss component were done according to the TAPPI methods. The crystallinity of the cellulose was investigated by FTIR. However, it appears that a full characterization of fiber components has not been carried out: no distinctions were done according to the free-extractible or the characterization of the waxes (playing a major role in many application). Plus no analysis of the extraction process were achieved.

The Asclepias family is composed with several member like *speciosa*, *gigantea*, etc. But the literature tend to regroup them under the name “milkweed”. Previous works were mostly focused on Asian or Middle East variety, very few details the North American variety [108]. Also the chemical extraction are usually done with protocols suitable for woods and not fibers. Even so, the milkweed fibers are vulnerable to chemical due to their impressive hollowness and regular’s treatments for fiber are already too aggressive.

The importance of the present study relied on the characterization of milkweed fibers with a different approach. Being hollow and having a very thin wall make milkweed fibers susceptible to chemical attack. This degradation was induced to observe the effect on the fibers deterioration. The knowledge of the precise composition and the surface characterization are necessary to determine the fiber’s quality as reinforcement on composite and confirm the highlights for this specific variety. Moreover, many factors including soil composition, climate and weather, may affect fiber constituents, so an efficient monitoring of the resources is mandatory. The approach used in this article explore two main protocol to conduct the successive extraction of milkweed component. Contrariwise to most studies, that used ground fibers, this study used complete fibers to extract layers by layers the component. This study, which is part of a research program on the

development of natural fiber-based composite materials for construction, automotive and other applications, aims to separate and characterize the components of milkweed fiber, according to well-known extraction procedures and appropriate characterization techniques, including FTIR, SEM, GC/MS, XPS and DRX.

5.4 Experimental

5.4.1 Materials

Milkweed fiber, *Asclepias Syriaca* L., provided by Protect-style Inc, was grown in the valley of St-Lawrence River, Quebec, Canada in 2016. The fibers are 28 ± 5 mm long with a 22 ± 7 μm diameter and a 1.5 ± 0.3 μm wall.

Avicel PH-101 (50 μm particle size) used as reference, ethanol, chloroform, ammonium oxalate, sodium chlorite, acid acetic, sulfuric acid were provided by Sigma Aldrich.

5.4.2 Extraction

Three extraction procedures were tested and compared to clean fibers free of debris (bark, seed and stem residues) and dried at 80°C. After drying, the mass of fibers was reduced by 6 %, which corresponds to moisture uptake.

Procedure 1 was developed by Sedan *et al.* [109] and includes four steps (Table X) :

Step 1 - Extraction of lipids/waxes and free sugars [110]. 15 grams dry fibers (Raw A) were immersed in 2 liters ethanol and heat at 60°C during 6h. The solution was then filtered and the fibers dipped and agitated in 500 ml chloroform for 30 minutes at room temperature. Both chloroform and ethanol solutions were thoroughly filtered and evaporated using a rotavapor to get a volume of 100 ml. The two solutions were then mixed in a separating funnel and gently agitated. 75 ml deionized water was added for liquid-liquid separation. The chloroform solution (Waxes A) contained lipids/waxes, whereas the ethanol/water solution (Sugar A)

contained sugars. Each solution and fibers extracted (Dew A) were then dried for mass determination.

Step 2 - Extraction of pectin: Fibers (Dew A) were treated with a 1% ammonium oxalate solution at 85°C during 2 hours. The solution was then filtered and put in dialysis in a large excess of water during 2 weeks. Water was replaced every day or 2 days. Then, the solution was evaporated to get dry pectin (Pectin A). Finally, the fibers (WE A) were washed with deionized water and dried at 60°C overnight. Both components were weighed.

Step 3 - Extraction of lignin: (WE A) fibers were immersed in a solution consisting of 15.04 g sodium chlorite, 6.4 ml glacial acetic acid and 560 ml water during 1 hour at 80°C. The same treatment was repeated a second time. Fibers (Holo A) were then washed with water until pH 7 and dried. The solution (Lignin A) was placed on dialysis as described above. Both components were weighed.

Step 4 – Extraction of hemicellulose: A solution containing 134.4 g potassium hydroxide, 1.68 g sodium borohydride and 420 ml distilled water was prepared. Nitrogen was bubbled during 40 min to remove oxygen. Hemicellulose fibers were then dipped in the solution during 24 h. Finally, the solution (HC A) was filtered and neutralized with 100-140 ml glacial acetic acid. The remaining fibers (Cell A) contained pure cellulose. Both components were weighed.

It is well known that the extraction of cellulose with high concentration of alkalis, such as with this procedure, forms cellulose II [111]. To keep the original form (cellulose I), a modification of this procedure has been brought. The concentration of KOH has been reduced from 24 to 5%. All other parameters have been kept. This procedure will be referred as Procedure A mod.

Table X : Steps of fiber extraction according to the procedures

Step	Procedure A	Fibers		Procedure B
0	Raw A	Raw (Raw)		Raw B
1	Dew A	Dewaxed (Dew)		Dew B
2	We A	Without Extractible (WE)		Holo B
3	Holo A	Holocellulose (Holo)		
4	Cell A and Cell A mod	Cellulose (Cell)		Cell B
		Extraction		
0	Raw A	Raw		Raw B
1	Waxes A / Sugar A	Waxes / Sugar Free		Waxes B / Sugar B
2	Pectin A	Pectin	Extractible (Ex)	Ex B
3	Lignin A	Lignin		
4	HC A	Hemicellulose (HC)		HC B

Procedure B includes 4 steps (Table X), the first step being the same than in Procedure A and is inspired by the work of Ludueña et al [112].

Step 1 - Extraction of lipids and free sugars: the wax extraction is the same than in Procedure A.

Step 2 and 3 - Extraction of pectin and lignin: The dewaxed fibers (Dew B) were bleached with 0.7% (w/w) aqueous sodium chlorite solution at pH 4 (adjusted by adding acetic acid) with 1:50 solid-to-liquid ratio for 2 h and then treated with 5% (w/w) sodium bisulfite solution for 1h at room temperature with the same ratio to remove pectin and lignin. The resulting fibers (Holo B) were then filtered and washed with water and dried at 60°C. Like for Procedure A, the filtrate was placed on dialysis, dried and weighed.

Step 4 – Extraction of hemicellulose: Fibers (Holo B, Hemicellulose and cellulose) were treated by a 5% NaOH solution at room temperature for 6h (about 200ml, enough to immerse the fibers,). Mercerized cellulose (Cell B) was then filtered, washed with water until pH reach 7, dried at 60°C overnight, and weighed.

Procedure C is a Klason type procedure, which has been carried out according to ASTM D1106–96, to determine the amount of lignin. Extraction of acid insoluble lignin was achieved by dipping fibers in a solution of 72% sulfuric acid for 2h at 18–20°C. The solution was then diluted with distilled water to get a solution containing 3% acid and heated at reflux for 4h. Fibres were then filtered, washed and dried.

5.4.3 Characterization

The techniques used to characterize the soluble and insoluble components extracted are summarized in Table XI.

Table XI : Techniques of characterization of fiber components

Non soluble fraction	Technique	Soluble fraction	Technique
Raw	FTIR, SEM, XRD, XPS	-	-
Dew A, B	FTIR, SEM, XPS	Waxes A and B	FTIR, GC/MS, DSC
		Sugar A and B	FTIR
WE A	FTIR, SEM	Pectin A	FTIR
Holo A, B	FTIR, SEM	Lignin A	FTIR
Cell A, A mod, B	FTIR, SEM, XRD	HC A, B	FTIR

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis was performed using a JASCO, model 4600 apparatus between 4000 and 600 cm^{-1} at a resolution of 4 cm^{-1} . Thirty two scans were recorded. The spectra were duplicated.

Scanning Electronic Microscopy (SEM) was performed with a Hitachi S-3000N using back scattering mode at 3kV. Fibers were sputtered with a gold-platinum alloy.

X-Ray Diffraction (XRD) was used to determine the crystallinity of cellulose according to three different methods. Tiny samples (0.5 mm approx.) were placed in a Bruker APEX DUO X-Ray diffractometer. Six correlated runs with a Phi Scan of 360° and exposure times of 270 seconds were collected with the Cu micro-focus

anode (1.54 Å) and CCD APEX II detector at 150 mm distance. These runs, from -12 to -72 2-theta and 6 to 36 omega, were then treated and integrated with the XRW² Eval Bruker software to produce WAXD diffraction pattern from 2.5 to 82 degrees 2-theta. The pattern was analyzed with MDI-Jade (v 5.2.0) powder XRD analysis. Different methods were used to calculate the Crystallinity Index (CI). To avoid any modification of the CI by crushing [113]–[121], the samples were analyzed directly without any treatment.

Method 1: Segal peak height method [111], [113], [120], [122]–[127] is an empirical method based on the intensity of crystalline and amorphous peaks. Using this method, the crystalline index CI_S is calculated according to Equation 2.

$$CI_S = \frac{I_{002} - I_{Am}}{I_{002}} * 100 \quad (2)$$

where I_{002} is the maximum intensity of the crystalline 002 peak located at $2\theta = 22^\circ$ and I_{am} the minimum intensity of the amorphous region located at $2\theta = 18^\circ$ between 002 and 101 peaks. This method is widely used for comparison purpose since it is time saving and easy to process. However, the CI calculated via this method tends to be overestimated.

Method 2: Curve Fitting method [128] ([129]) consists of the recognition of peaks, hidden and appearing, to decompose the initial spectrum. Several assumption, such as number and shape of peaks (Gaussian[130], Lorentzian [126], [131], [132] or Voigt [13]) have to be done. With this method, the crystallinity index CI_{CF} is based on Equation (3):

$$CI_{CF} = \frac{A_{cryst}}{A_{tot}} \quad (3)$$

where A_{cryst} and A_{tot} are the sum of crystalline peaks and sum of crystalline and amorphous peaks, respectively. The Gaussian approach was retained and the number of peaks determined by the type of cellulose obtained (I or II).

Method 3: Area based method [79], consists in designing the amorphous peak on the spectrum and determine its area as compared to the total area. The crystallinity

index is also based on Equation (2), the difference relied on the way of separation between the amorphous and the crystalline part.

X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) was used to analyze the surface of milkweed fiber to confirm the presence of a thin layer of waxes. The apparatus was a XPS Kratos Axis Ultra DLD spectrometer using an AlK α monochromatized line (1486.6 eV) and an applied power of 225 W. The spectrometer was operated in a constant pass energy mode ($PE = 160$ eV for the survey scans and, $E_{pass} = 20$ eV for the high resolution scans). The work function of the instrument was calibrated to give a binding energy (BE) of 83.96 eV for the Au 4f $_{7/2}$ line of metallic gold. The dispersion of the spectrometer was adjusted to give a BE of 93.62 eV for the Cu 2p $_{3/2}$ line of metallic copper. The fibers were mounted on non-conductive adhesive tape. A charge neutralizer was used on all samples to compensate for the charging effect. Charge corrections were done using the adventitious carbon set at 284.8 eV. The analysed area was an oval of dimensions 300 x 700 μ m. Data analysis was conducted using the Casa XPS software (version 2.3.18). The relative sensitivity factors used for quantification purpose are the experimental RSF given by Kratos Analytical for their machines.

Gas Chromatography Mass Spectrometry (GCMS) was used to determine the composition of waxes extracted in the first step of Procedure A (waxes A). An aliquot (10 mg) of the extracts was dissolved in 1 mL chloroform and analyzed with a Hewlett-Packard gas chromatograph (model 6890) coupled with a mass detector (model 5973) and a HP-5MS capillary column (0.25mm i.d., 50 m, 0.25 μ m film thickness) (Agilent Technologies, Palo Alto, CA). Injection was done in split mode with a split ratio of 50:1 and injection volume was 1 μ L. Helium was used as carrier gas. The injector temperature was set to 250°C and the detector temperature was 280°C. The oven was maintained at 150°C for 10 min and then increased to 300°C at 10°C/min and held for 10 min. Peaks mass spectra top three highest matching candidates were identified by comparing with mass spectral data from NIST02 library.

Differential Scanning Calorimetry (DSC) was used for evaluating the melting/softening temperature of waxes (Waxes A). Thermograms were obtained by heating 10 milligrams of sample between -40° and 100°C at 5°C/min under nitrogen.

5.5 Results and discussion

5.5.1 Composition of milkweed fiber

Table XII reports the composition of milkweed fiber according to the three procedures used. Procedures A and B lead to comparable data. Constituent contents measured using Procedure A modified are similar to data from Procedure A. Typically, milkweed fiber is constituted of 40-45% cellulose, which corresponds to most lignocellulosic materials [79], 35-40% hemicellulose, 15 % lignin, 2-3% wax, 2-3% sugars, and 1% ash. Spiridon et al. [133] found similar lignin and ash content, a higher cellulose content and a lower hemicellulose content. It has to be noted that the composition of natural fibers may vary with soil, climate, weather, time of harvest, etc., and may therefore vary from a study to another.

However, Klason procedure (method C) did not provide acceptable results since other components than acid-insoluble lignin, such as cellulose, was not solubilized. This procedure is mainly used for wood and seems to be not appropriate for fibers.

Table XII : Composition of milkweed fiber (wt. %)

Component	Procedure A	Procedure B	Procedure C	Literature [134]
Waxes/Lipids	1.9	3.1	-	-
Sugars	2.6	2.6	-	-
Pectin	0.4	13.2	-	-
Lignin	18		55	19
Hemicellulose	37	36	-	8
Cellulose	39	44	-	55
Ash	1.0	1.0	1.0	0.9

5.5.2 SEM

SEM micrographs of fibers were obtained after each extraction step (Figure 13). Fibers WE, not shown, present the same characteristics than Dew. Micrograph a shows the surface of a fiber before extraction (Raw). The surface is smooth with light thin striae along fiber axis. Micrograph b shows a fiber after wax/sugar extraction (Dew). Thin striae are less visible. It seems, therefore, than waxes and/or sugars could be more concentrated at the surface. Micrograph c presents a delignified fiber (Holo), the hollow structure of which collapsed. This phenomenon already reported [134], shows one more time, than lignin acts as a cement for hollow cellulose, which maintains the structure of the fiber. Finally, Micrograph d of pure cellulose (Cell) exhibits cellulose fibrils, the diameter of which is a few hundred nanometers.

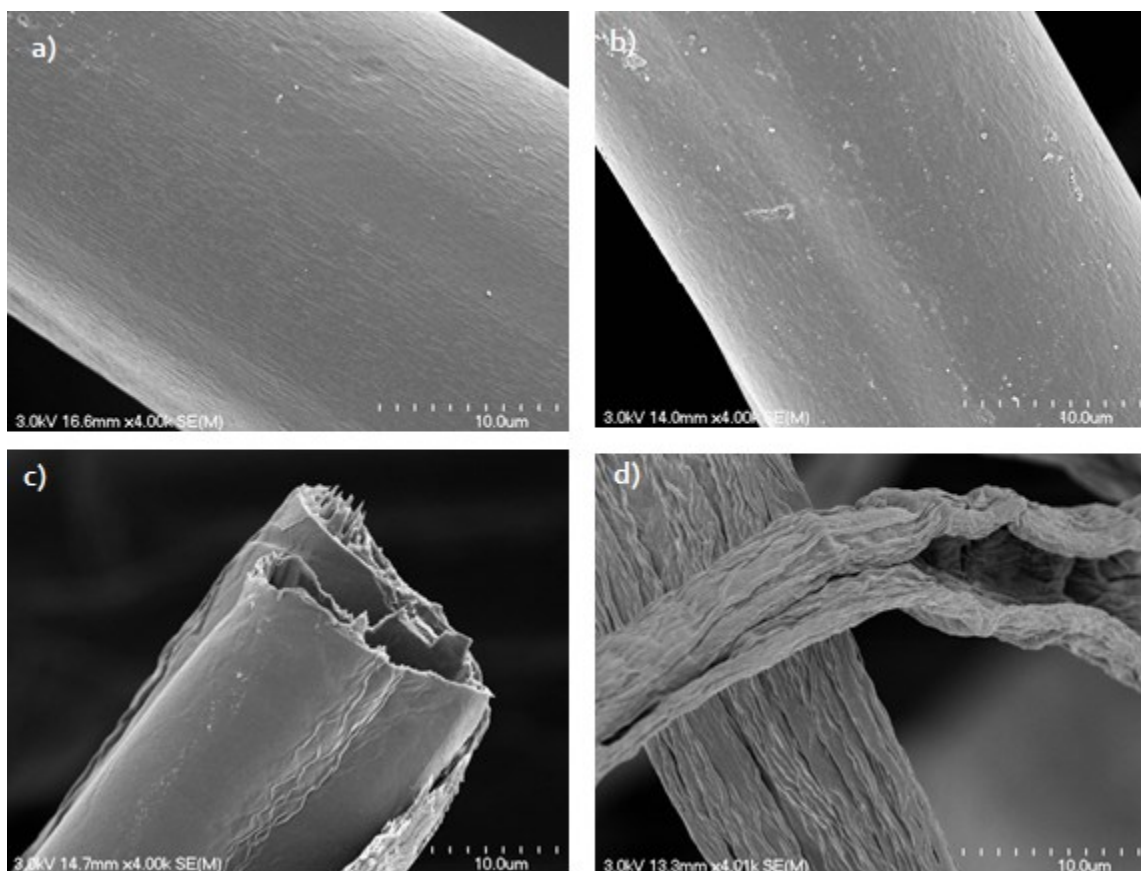


Figure 13 : SEM micrographs of milkweed fiber before and after extractions:
a: Raw, b: Dew, c: Holo and d : Cell.

5.5.3 FTIR

FTIR spectra were obtained for the different components of the fiber and compared to literature. Figure 14 shows FTIR spectra of fibers Raw, Dew, Holo and cell, whereas Figure 15 displays the components extracted (Waxes, pectin, lignin and HC) and raw fiber. Table XIII reports the characteristic pics of the main compounds of fiber, lignin, hemicellulose and cellulose, as reported by literature.

Table XIII : Infrared assignment

Peak wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment	Component	literature
3600-3000	O-H stretching	All except lipids	[134]
2925 and 2840	C-H	lipids	[134]
1735	C=O	Lignin, Hemicellulose	[135]
1595 and 1505	C=C aromatic	Lignin	[135]
1440-1240	CH ₂	Lignin	[136]
1362 and 1313	C-H	All	[134]
1245	C-O	Lignin and hemicellulose	[137]
1155	C-C ring	Cellulose, Hemicellulose	[138]
970	C-O stretching	Hemicellulose, Cellulose	[137]
890	C-O-C	Amorphous Cellulose	[126], [139]–[142]

The waxes are mainly characterized by 2 thin peaks at 2925 and 2840 cm⁻¹, corresponding to the C-H stretching mode. It has to be noted that waxes are the only component of the fiber which only contains very few OH groups (no intensity in 3000 -3600 cm⁻¹). The spectrum of the extracted lignin shows two peaks at 1505 and 1595 cm⁻¹, which are characteristic. The only exclusive peak characteristic of hemicellulose (=C-H deformation) is located at 970 cm⁻¹, and clearly visible in the extracted one.

According to Gwon et al [109], the shifting of the 980 cm^{-1} peak to higher values is the sign of the cellulose modification from Cellulose I to Cellulose II.

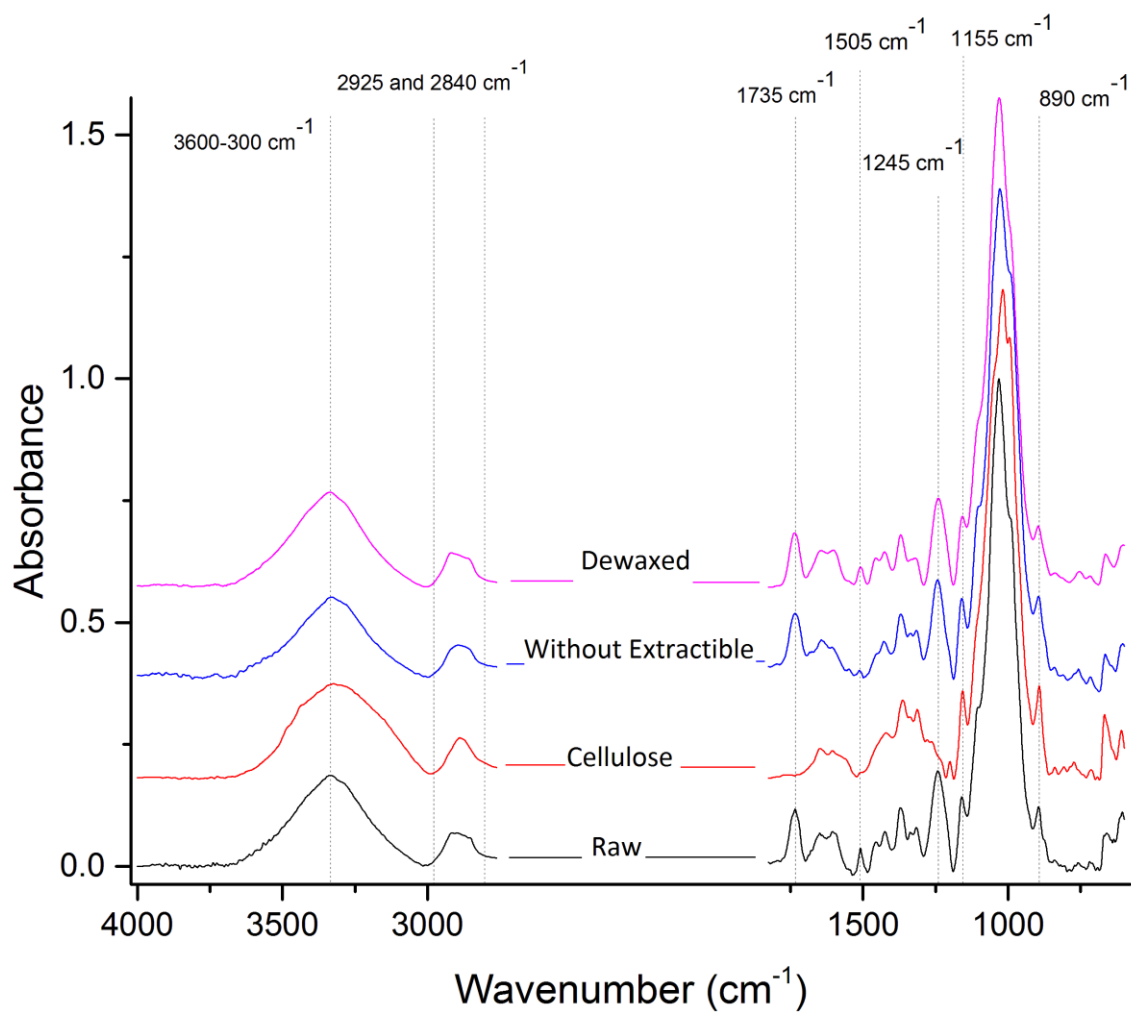


Figure 14 : FTIR of the fiber after the extractions

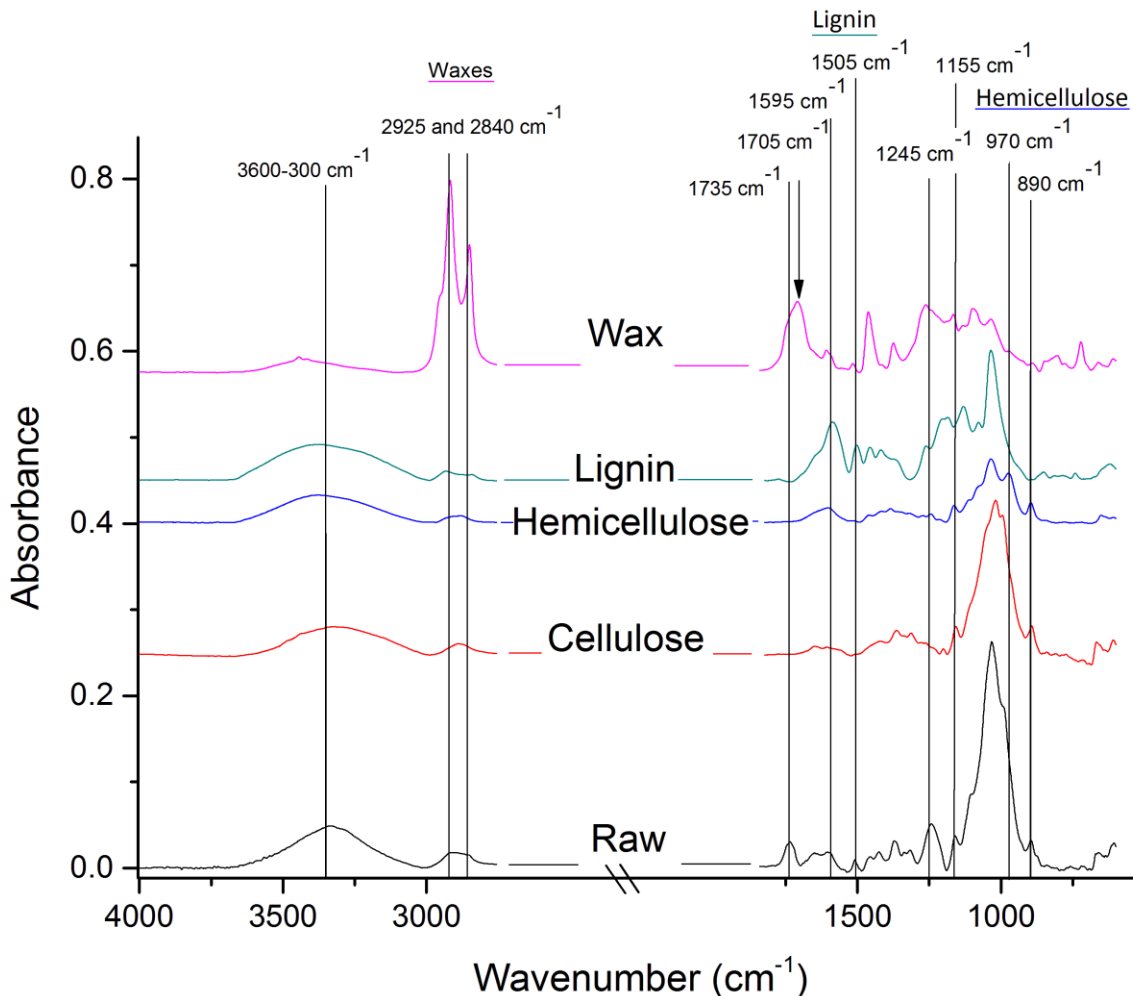


Figure 15 : FTIR of extracted components

5.5.4 GC-MC

GC/MS chromatogram obtained from the wax extract (waxes A) presented many peaks, mainly corresponding to paraffins as reported in Table XIV. Fatty acids, phytosterols and unidentified compounds are also present. The paraffins are constituted of different compounds (general formula: C_nH_{2n+2}) such as eicosane, heneicosane, docosane, tricosane, tetracosane, heptacosane, octacosane, and nonacosane. Three fatty acids are also detected, as well as three phytosterols. A DSC analysis, not presented here, has shown that this extract melts between 0 and 60°C.

Table XIV : GC/MS analysis of extract E1a

Class of compounds	Compound	Retention time (min)
Fatty acids	Benzoic acid, 4-hydroxy	5.81
	n-hexadecanoic acid	16.93
	Octadecanoic acid	19.23
Paraffins	Eicosane	17.49
	Heneicosane	18.63, 26.54
	Docosane	19.66
	Tricosane	20.61
	Tetracosane	21.49
	Heptacosane	22.33, 23.88
	Octacosane	23.12, 24.54, 27.76
	Nonacosane	25.52
	Cyclooctacosane	27.48
Phytosterols	Campsterol	29.65
	Stigmasterol	30.08
	Gamma sitosterol	31.17
Unidentified	-	19.91, 22.57, 32.98, 33.89, 36.04

XPS

XPS analysis was conducted on fiber surface to determine the atomic concentration of carbon and oxygen before and after extraction of lipids/waxes and free sugars (Table XV). The penetration depth of X-Ray did not exceed 10 nm. The amount of carbons has been reduced by a factor of 2.5 after extraction. A high resolution spectrum of carbon has also been obtained (Figure 16). The peak at 285 eV corresponds to alkyl carbons, such as those present in waxy materials, whereas the one at 286-287 eV corresponds to carbons bonded to oxygen atoms which are characteristic of the other fiber compounds. The extraction has removed a large amount of alkyl containing compounds, i.e. waxes. Since wax content only represents 3% of the total mass of fibers, a so big difference in the XPS spectrum can only be explained by the high concentration of wax at the surface of fiber. In another word, wax covers the fibers and therefore protects them from moisture.

Table XV : Atomic concentration (%) of carbon and oxygen on fiber surface

Fiber	C	O	C/O
Before extraction (Raw)	89	10	8.9
After extraction (Dewaxed)	77	21	3.7

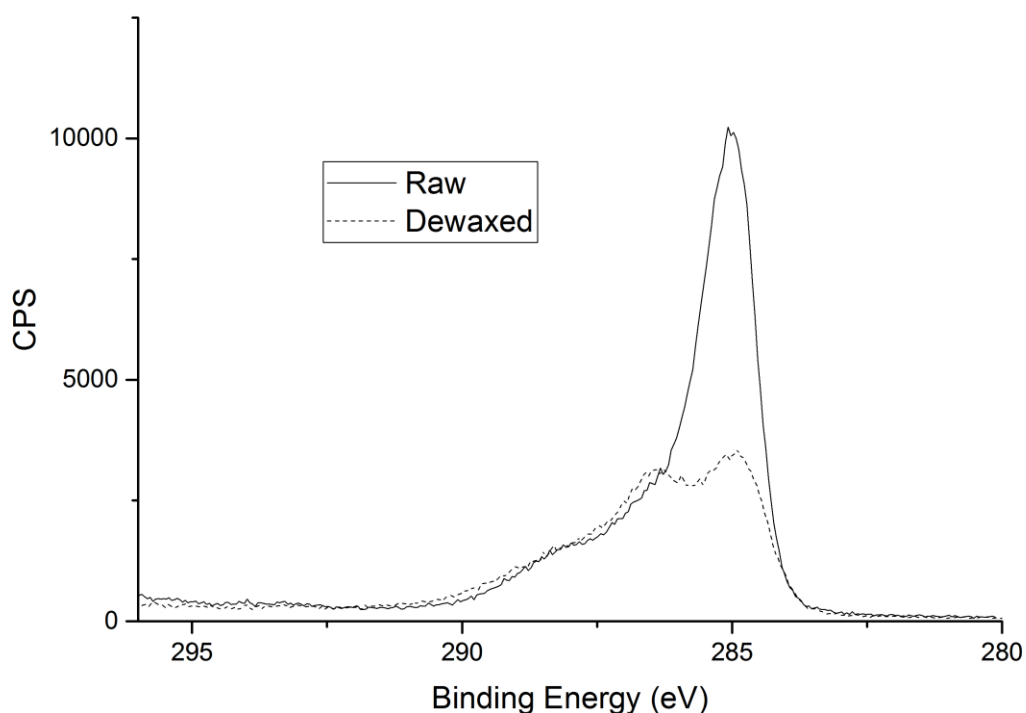


Figure 16 : XPS high resolution spectra of carbon before (Raw) and after extraction of waxes (Dewaxed)

5.5.5 XRD

XRD patterns of the different celluloses obtained and Avicel PH-101 have been recorded (Figure 17) and compared to literature.

Two types of cellulose are present, cellulose I, which is the type of cellulose encountered in natural fibers like Raw fibers, and cellulose II, which may be formed during the extraction processes. Cellulose I is characterized by a crystalline peak located at 2θ 14° , 16° and 22.5° approximatively, whereas cellulose II exhibits peaks around 12° , 20° and 22° and [143]. The peaks located at 14° and 16° for cellulose I and 12° for cellulose II are not well marked due to the presence of amorphous materials. Therefore, it may be assumed that the cellulose obtained through Procedure A is cellulose II whereas cellulose obtained from Procedure A modified and Procedure B is cellulose I. As already mentioned, cellulose II is

formed when a highly alkaline solution is used for extraction [143]–[146]. It may be noted that the Avicel sample contains both cellulose I and II. Table XVI present the peaks location according to crystallographic planes.

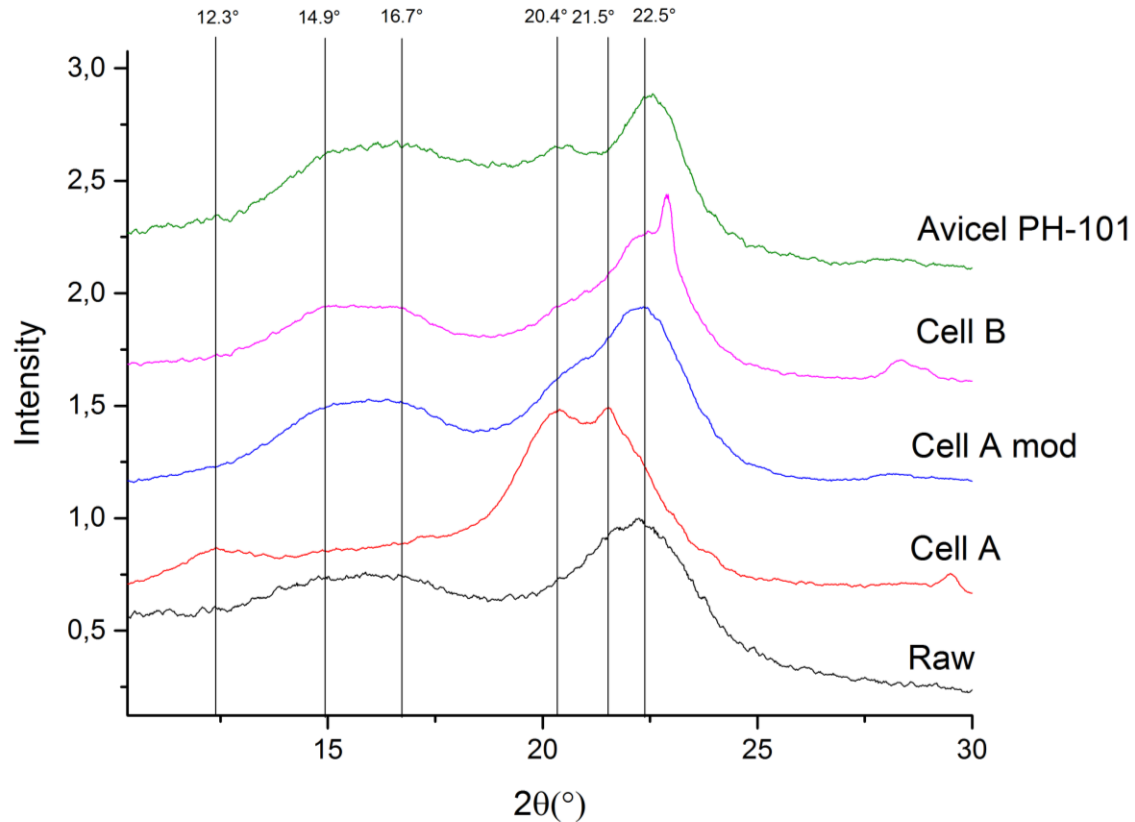


Figure 17 : XRD patterns of the different celluloses

Crystallinity index (CI) is an important parameter for characterizing cellulosic fibers. The three common methods for determining CI by XRD described above have been used, results are sum up in Table XVII. It has to be noted that **Method 1** (Segal) is not suitable for cellulose type II. Using this method, which is known to often overestimate CI [126], CI is equal to 58, 67 and 76 for Raw, Cell A mod and Cell B, respectively. With **Method 2** (Curve fitting), the diffractogram is deconvoluted in several peaks reported in literature [140], which are fitted by modifying their height, shape, width in order to obtain a synthetic diffractogram as close as possible to the experimental diffractogram (Figure 18). By determining the area of the amorphous and crystalline peaks, CI was calculated and is equal to

64% for Raw, Cell A and Cell A mod and 70% for Cell B. Calculating CI using **Method 3** (Area) has given values between 53 and 63% for these four cellulose samples.

Table XVI : Crystallographic planes and peak location of the different celluloses extracted

Location 2 θ (°)	Crystallographic plane			
	101	10 $\bar{1}$	021	002
RAW	13.7	16.0	20.3	22.3
Cell A	12.4	20.1	-	21.8
Cell A mod	14.9	16.4	20.4	22.3
Cell B	14.9	16.3	20.6	22.9
Avicel PH-101	14.9	16.7	20.5	22.6

Table XVII : CI (%) of different celluloses

Sample	Cellulose type	Segal	Curve Fitting	Area
Raw	I	58	64	53
Cell A	II	-	64	58
Cell A mod	I	67	64	61
Cell B	I	76	70	63
Avicel PH-101	I	44	63	47
Avicel PH-101 Literature [147]	I	88	57	-
Avicel PH-101 Literature [148]	I	-	-	37

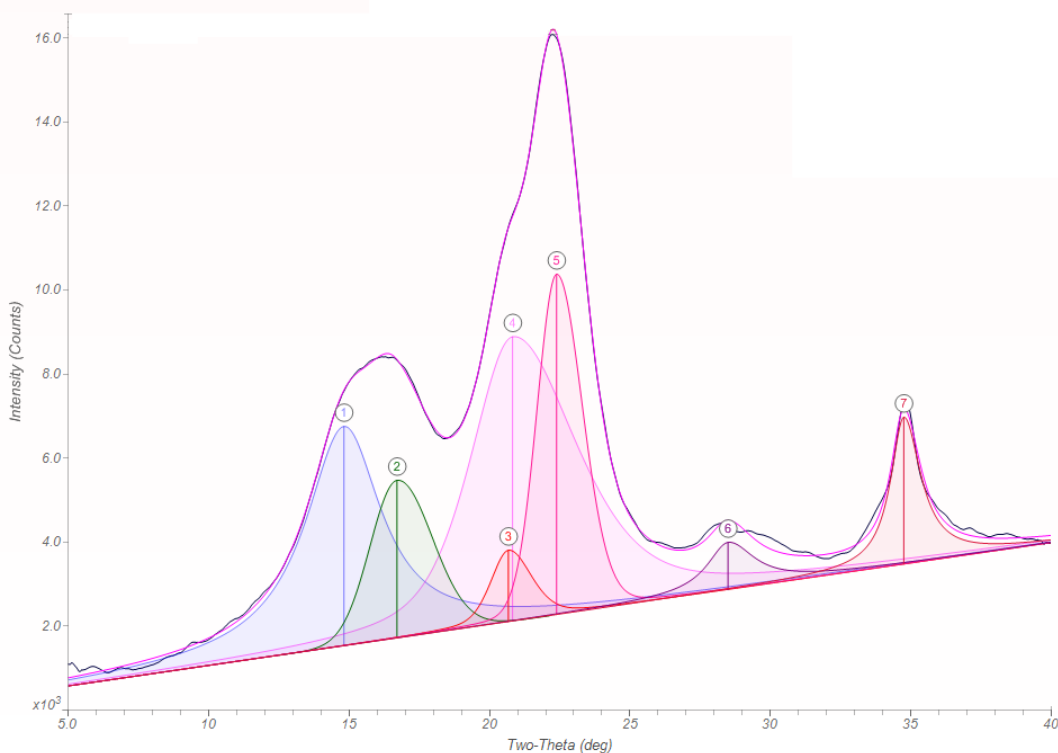


Figure 18 : Typical deconvolution of a cellulose I diffractogram, Peak 4 corresponds to the amorphous phase, whereas the others are those of the crystalline phase.

5.6 Conclusion

In this study, components of *Asclepias syriaca* L. floss were extracted according to three procedures and characterized. The following conclusions may be drawn:

- Procedures A, A-mod and B leads to comparable results. *Asclepias Syriaca* L. is constituted of 40-45% of cellulose, 35-40% hemicellulose, 15% lignin, 3% free sugars, 3% waxes, 1% ash and 0.3% pectin.
- The quality of these extractions was confirm by the FTIR analyses. Characteristics peaks were found in the extracted samples of wax, lignin, hemicellulose and cellulose.

- Procedure C is not appropriate for this type of fiber.
- Waxes mainly contain paraffins with some fatty acids and phytosterols.
- Waxes are located on the surface of the fiber, which makes them hydrophobic.
- Procedure A leads to the formation of cellulose II, whereas Procedure A-mod and B keep the original form of cellulose (cellulose I). The crystallinity index of the cellulose extracted from milkweed floss lays between 60 and 70%.

Due to the floss' properties and low cellulose content, the extraction is not valuable. But cellulose can also be found on the stem where the application are more limited. Astruc et al [149] extracted and created nanospheres before characterization. The stem is constituted of 64.8% of cellulose, 15.7 % hemicellulose, 3.9 % lignin, 6.2 % extractible. Finally all parts of the milkweed plant can be valorised.

6 Évaluation des capacités de l'asclépiade Syriaca

6.1 Méthodologie

6.1.1 Absorption d'huile

6.1.1.1 Paramètres

Cette partie se concentre sur la capacité d'absorption de l'huile par les fibres d'asclépiade. Suite à la bibliographie et aux études préliminaires, il apparaît important de comprendre l'absorption sur une fibre, un groupe de fibre, sur une grande quantité de fibre et finalement dans les voiles et les VNT. Une première partie de l'étude sur les fibres et les groupes de fibres permettra de comprendre le phénomène d'absorption à travers le lumen ainsi que d'approfondir le rôle des cires. La seconde partie portera sur l'utilisation de grande quantité de fibres et des VNT. En accord avec la précédente partie sur la surface des fibres, un prétraitement sera sélectionné pour son efficacité afin de traiter l'ensemble des fibres et ainsi observer l'impact des cires à différentes échelles. Les tests concernant l'huile auront pour but de rapporter les capacités d'absorption en fonction des quantités utilisées, mais aussi la capacité de rétention des fibres, à savoir la quantité restant confiné dans la fibre, et la réutilisation des fibres après extraction mécanique de l'huile.

Les tests d'absorption sur les matériaux en vrac sont réalisés par immersion complète de 15 g (M_{sec}) de fibres directement dans l'huile de type SAE30 (avec la densité de l'huile $\rho_{\text{huile}}=0.83 \text{ g/mL}$). Un test d'absorption sur sac seul a été réalisé afin de connaître la capacité maximale d'absorption de ce dernier ($M_{\text{Abs sac}}$). Les sacs remplis des matériaux en vrac sont immergés dans l'huile à température pièce pendant une durée de 20 heures, on obtient alors la masse après immersion (M_{fin}). Le gain de masse (% M) et la capacité maximale d'absorption (CMA) en litres d'huile par kilogramme de vrac (l/kg) des échantillons ont été calculés selon les équations 4 et 5, respectivement.

$$\%M = \frac{((M_{fin} - M_{Abs\ sac}) - M_{sec})}{M_{sec}} \times 100 \quad (\text{Équation 4})$$

$$CMA = \frac{((M_{fin} - M_{Abs\ sac}) - M_{sec})}{M_{sec} \times \rho_{huile}} \quad (\text{Équation 5})$$

Le calcul de rétention s'effectue selon la norme ASTM F726-12. À la fin des tests absorption, les sacs contenant les fibres sont suspendus pendant 60 minutes afin de laisser l'huile s'écouler sans contrainte autre que la gravité. La variation de masse est calculée d'après l'équation 6 :

$$\%M_{ret} = \frac{((M_{fin} - M_{Abs\ sac}) - M_{sec})}{M_{sec}} \times 100 \quad (\text{Équation 6})$$

Avec % M_{ret} la variation de masse après 60 min.

Finalement des tests de réutilisations seront menés. Après une compression mécanique, pour évacuer l'huile, les tests sont conduits de nouvelles fois afin d'estimer la réutilisation de ces fibres. En plus de l'aspect fondamental, étudier l'utilité réelle et l'application de ces matériaux est réalisable. En recréant, un environnement marin via un mélange eau salée/huile sous agitation, il est possible de mener l'étude de l'absorption d'huile dans des conditions plus proches de la réalité. Les tests sur les VNT représentent un niveau de complexité supérieur où il faut tenir compte de plusieurs interfaces et de plusieurs comportements. De plus, contrairement aux tests réalisés sur les fibres seules, le réseau de polypropylène fondu limite fortement l'accès aux fibres ainsi que leurs expansions. Afin de comprendre les mécanismes mis en jeu, il est nécessaire de comprendre la structure des VNT.

6.1.1.2 Mesure d'angle de contact

Les tests proposés dans la section précédente sont également pertinents dans celle-ci. Les liquides utilisés seront majoritairement des huiles ou des liquides non polaires comme indiqué dans la Table VIII.

6.1.1.3 Caractérisation des VNT

6.1.1.3.1 Tomographie

Afin de confirmer l'homogénéité du voile, il est possible d'obtenir une coupe par tomographie. Cette méthode non destructive permet la visualisation en coupe ou 3D de l'intérieur du matériau. Il est alors possible de savoir si des vides sont présents. Ces cavités entraînent des irrégularités dans le matériau, dégradant ainsi ses propriétés physiques, il est donc nécessaire de surveiller la densité. L'analyse est menée avec un Bruker Skyscan 1172.

6.1.1.3.2 Porosité

L'étude de la porosité, équation 7, permet une caractérisation du matériau considéré :

$$\varphi = \frac{V_{\text{absorbée}}}{V_{\text{matériau}}} = \frac{m_{\text{absorbée}}}{\rho_{\text{absorbée}} * V_{\text{matériau}}} \quad (7)$$

Avec φ la porosité, $V_{\text{absorbé}}$ le volume absorbé, $V_{\text{matériau}}$ le volume de l'échantillon, $m_{\text{absorbée}}$ la masse absorbée, $\rho_{\text{absorbée}}$ la densité du fluide absorbé. La porosité fournit une indication sur l'ensemble des vides pouvant être atteint de l'extérieur correspondant à autant espaces pouvant être occupé par l'huile.

6.1.1.4 Microscope

La microscopie optique permettra d'observer les mécanismes d'absorption et de stockage de l'huile à l'intérieur de la fibre ainsi qu'en surface. Avec la complexification liée à l'usage des VNT, ces observations permettront également de vérifier la qualité de ces derniers. Ces observations seront menées en parallèle des mesures d'angle de contact afin de réunir des informations sur l'intérieur du lumen dont les réactions ne sont observables qu'indirectement.

6.1.2 Composites

La création de matériaux composites diffère des méthodes usuelles, l'usage des voiles non tissés fournit déjà un matériau composé, selon les besoins, de pourcentages ajustables de fibres d'asclépiade et de fibres synthétiques. En d'autres termes, la fibre synthétique joue le rôle de matrice polymère tandis que

les fibres d'asclépiade jouent le rôle de renforts naturels. Les étapes de mises en forme reposent sur le thermoliage et la compression.

6.1.2.1 Conception

En accord avec la philosophie sur les matériaux bio-sourcés utilisés jusqu'à présent et l'usage de l'asclépiade par l'entreprise Protec-style, les voiles non-tissés produits industriellement seront utilisés afin de créer des composites pour des applications semi-structurales. La fabrication des composites s'effectue à partir de voiles non tissés superposés. Un masque est utilisé afin de prévenir les débordements de matière et régler l'épaisseur du composite. Chaque côté est ensuite couvert par des plaques de téflon pour démouler le composite plus aisément. Finalement, des plaques en acier recouvrent l'ensemble du montage pour maintenir les voiles en place lors de son transport et empêcher la reprise d'épaisseur à la fin du procédé. La presse utilisée est une Carver AUTOFOUR/3015-NE pouvant être contrainte en pression et en température, mais pas en épaisseur.

Ces fibres synthétiques sont constituées d'un cœur en PP et d'une enveloppe en PE. La température des plaques est fixée à 193 °C de façon à totalement faire fondre les fibres synthétiques et former la matrice, celle-ci est suffisamment élevée pour faire fondre le PP et le PE. Il faut noter que le PE est surement très dégradé par cette forte température néanmoins l'objectif final est d'utiliser un monocomposant et non bicomposant. Le PP est peu impacté par cette température, sa température de fusion vitreuse étant voisine de 175 °C. Les composites sont non seulement chauffés, mais également comprimés, une pression de 0,5 T est appliquée afin de réduire les espaces vides dans le composite et chasser l'air. Cette pression et cette température sont maintenues pendant 30 minutes. Ces valeurs sont obtenues par essais successifs, mais ne correspondent pas à un besoin industriel où les temps de productions sont de l'ordre de la seconde. Une optimisation en temps, pression, température et épaisseur va être nécessaire afin de comparer les matériaux produits avec ceux existants.

6.1.2.2 Propriétés mécaniques

La caractérisation mécanique permet d'obtenir des informations sur l'état du système au travers de ses propriétés mécaniques (module de Young et résistance à la traction) et de solliciter l'interface de façon à ce qu'elle puisse être observée (délamination des fibres et/ou rupture de l'interface). Les composites sont testés en traction et en flexion. Les tests sont pratiqués sur une Zwick Roell Z050 avec une cellule de charge de 30 kN.

L'essai de traction est un test mécanique fondamental qui permet de déterminer des propriétés intrinsèques au matériau composite comme le module de Young (E), la limite d'élasticité (R_e) ou la résistance maximale à la traction (R_m). Les tests sont effectués en accord avec la norme ASTM D3039 [83]. Il est possible d'ajouter un extensomètre pour un surcroît de précision lors des premières mesures qui serviront à affiner la valeur du module de Young.

La flexion trois-points est un test mécanique utilisé pour obtenir des informations sur la résistance à la flexion et la délamination. Lors d'un test de flexion, la partie supérieure à la fibre neutre subit une compression alors que la partie inférieure subit une tension. Il en résulte des fissures le long des fibres : on peut alors séparer le composite afin d'observer l'interface. La distance entre les deux supports inférieure (span) est définie comme 16 fois l'épaisseur, selon la norme ASTM D790 [84].

6.1.2.3 Propriétés thermiques

Du fait de sa structure creuse, l'asclépiade possède une certaine aptitude à l'isolation thermique.

6.1.2.3.1 Calorimétrie Différentielle à Balayage

La caractérisation thermique permettra de vérifier l'homogénéité des échantillons considérés et d'obtenir des informations sur l'énergie emmagasinée. Cette méthode d'analyse est utilisée pour analyser la dégradation de la matrice à l'origine de la perte des propriétés mécaniques du composite. Cette dégradation de la matrice est signalée par la diminution irréversible de la température de transition vitreuse (T_g).

6.1.2.3.2 Analyse mécanique dynamique

L'analyse par Analyse Mécanique Dynamique (DMA) (Perkins Elmer DMA 8000) permet de déterminer, entre autres, la température de transition vitreuse des composés et le module de conservation (E). Le mors mobile vient appliquer la fréquence voulue à l'échantillon, comme le montre la Figure 19.

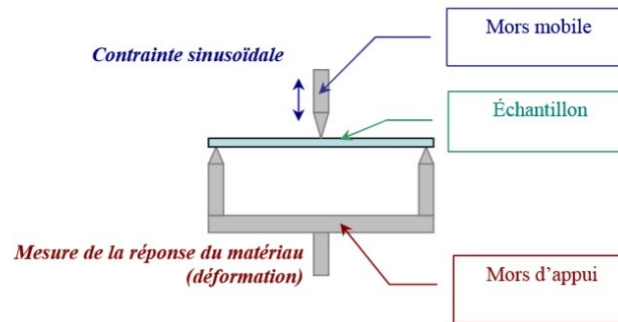


Figure 19 : DMA, sollicitation en flexion 3 points

Les matériaux étudiés possèdent un fort pourcentage de fibres et la matrice utilisée est soit un thermoplastique (PLA ou PP) soit un thermodurcissable. Ces conditions rendent le composite sensible aux fortes températures pour lequel il est susceptible de fondre et de se dégrader. Dans l'optique de développer des applications industrielles textiles ou semi-structurales, il est nécessaire mettre en place des tests de façon à connaître la résistance du matériau vis-à-vis des températures et des flammes.

6.1.2.3.3 Conductivité thermique

La conductivité thermique permet de caractériser le transfert thermique et donc de juger de l'isolation thermique selon la norme ASTM D5930. Le principe de la mesure par la conductivité thermique est celui de la méthode du fil chaud. Il s'agit d'une méthode transitoire classique de mesure de la conductivité thermique de matériaux isolants. Le dispositif est constitué d'une sonde à chocs thermiques, à placer entre deux éprouvettes du matériau à caractériser (montage symétrique). Le principe de la sonde à chocs est d'induire localement un échauffement faible du matériau (quelques degrés au-dessus de la température ambiante) et de

mesurer cette élévation de température au cours du temps (durée de quelques minutes).

6.1.2.3.4 Analyses thermiques et test de flammes

La connaissance des mécanismes de dégradation thermique ne suffit pas à établir des évolutions applicables à tous les cas possibles d'utilisation du matériau. Le nombre de paramètres propres à un matériau est très important, mais ceux dus à son environnement et à son évolution, aussi bien pendant son utilisation que pendant les tests, le sont plus encore. Les mécanismes de combustion sont difficiles à simuler, c'est pourquoi il est plus aisé d'observer la dégradation thermique dans un cadre contrôlé. Les tests de flammes consistent en des tests durant lesquels le matériau est soumis à une flamme vive afin de provoquer son ignition. Différents paramètres sont alors observés afin de caractériser au mieux la dégradation de l'échantillon comme le temps de luminescence, la vitesse de propagation et la zone de combustion. Dans un premier temps, les tests sont adaptés des normes ASTM D6413 et ASTM F1358. Ces normes proviennent du milieu textile et sont conçues pour des vêtements dont la priorité n'est pas la protection contre les flammes. Dans l'optique de comparer les propriétés de l'asclépiade par rapport aux produits existants (notamment en fibres synthétiques), ces normes sont modifiées et sont utilisées pour caractériser les voiles non tissés. Dans un second temps, les tests porteront sur les composites et non pas sur les fibres d'asclépiade. Ici encore des tests grandeur nature seront nécessaires. Les normes employées seront les normes ASTM E 84 et E 119.

Comme le montre la Figure 20, le test se compose d'un support sur lequel est déposé l'échantillon afin qu'il soit soumis à la chaleur de la flamme. Cette flamme provient d'un bec Bunsen alimenté au méthane. Les conditions dans la hotte sont les conditions standards de laboratoire (20 °C, 50 % d'humidité), néanmoins les mouvements d'air, l'aspiration en particulier, sont limités au maximum : en effet dans le cas d'un départ de combustion de l'échantillon, la norme spécifie de laisser la combustion se dérouler sans intervention. L'échantillon se compose d'un mandrin en bois creux (afin de le suspendre) de 40,64 cm (16 pouces) de long et

de 35,56 cm (14 pouces) de diamètre, recouvert du tissu à tester, ce dernier est maintenu par des agrafes. Cette configuration a été retenue afin de simuler un avant-bras recouvert par un manteau.

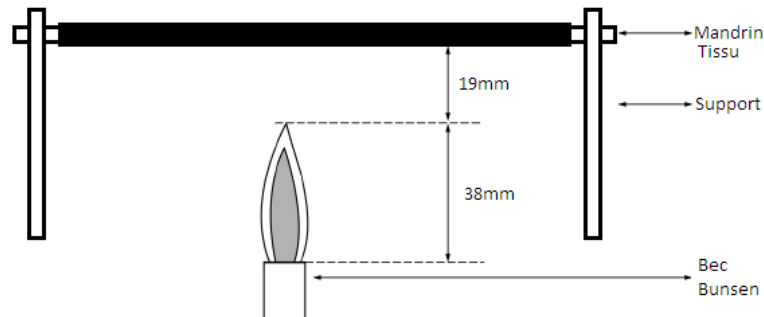


Figure 20 : schéma expérimental du test de flamme adapté

Lors de ces tests, un VNT d'asclépiade (asclépiade/PP/PE) est attaché au mandrin, il est ensuite recouvert d'un revêtement aux propriétés ignifuges composé de fibres synthétiques et de téflon. Un second mandrin est réalisé de façon similaire en remplaçant le voile non tissé par une matrice de fibre synthétique en polyester. La seconde série d'échantillons simule un manteau, le voile non tissé est cousu dans un tissu en synthétique et en feutre. La Table XVIII détaille la composition des échantillons utilisés.

Table XVIII : composition des échantillons

Type	revêtement	Tissus extérieurs	voile	Tissus intérieurs	nombre
Asclépiade	Oui	Non	Asclépiade	Non	2
Synthétique	Oui	Non	Polyester	Non	2
Manteau asclépiade	Oui	Oui	Asclépiade	polaire	2
Manteau synthétique	Oui	Oui	Polyester	Oui	2

Les matériaux testés sont ensuite placés sous la flamme pendant diverses durées. Pour la première méthode, la flamme est placée sous l'échantillon jusqu'au départ de la combustion. Pour la seconde méthode, l'échantillon est soumis à des cycles de 3 s de flamme jusqu'à un maximum de 12 s.

La seconde partie du test est un test de tenue en température. Lors du précédent test, l'objectif était de savoir si le matériau pouvait prendre feu et carboniser. Dans ce cas, le test permet de connaître la tenue en température du matériau, il est donc question de savoir si la fibre synthétique présente dans le matériau se déforme et fond. Pour cela, l'échantillon est placé dans un four à 250 °C pendant 10 min. Les échantillons utilisés sont les mêmes que pour la précédente expérience.

6.2 Résultats préliminaires

De nombreux tests ou mesures de contrôles ont été effectués sur la fibre d'asclépiade et les produits qui en découlent comme les voiles non tissés et les composites. Certains tests s'effectuent sur des produits en cours de développement.

6.2.1 Propriétés générales

Avant de caractériser les applications, il est nécessaire de bien caractériser les fibres dues aux manques de données bibliographiques fiables. L'objectif est de connaître les propriétés de cette fibre afin de la mettre en application.

6.2.1.1 Caractérisation mécanique

L'étude des propriétés mécaniques des fibres d'asclépiade est un défi technique du à la faible longueur des fibres qui est de $27,7 \pm 4,4$ mm en moyenne et à sa structure creuse. Comme le montre la Figure 21, l'inconvénient de la présence d'un lumen est renforcé par la faible épaisseur du mur qui est de $1,5 \pm 0,5$ μm , seul constituant de la fibre.

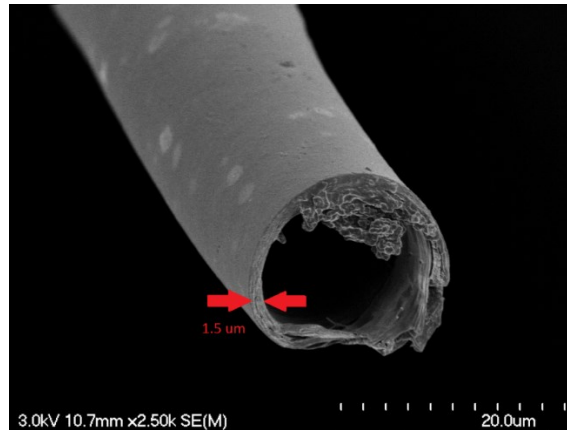


Figure 21 : épaisseur du mur de l'asclépiade

La fibre unitaire d'asclépiade a été testée en traction afin de permettre un début de caractérisation mécanique et ainsi déterminer le module de Young (E), le module de Young spécifique (E_{spe}) et la valeur de la contrainte à la rupture (R_m).

Les résultats des tests sur l'asclépiade ont été comparés à des essais de traction réalisés sur du lin. Ce dernier a été retenu comme comparaison du fait de son utilisation dans l'industrie. Il s'agit ici de fibrilles de lin et non pas de fibre. La fibre d'asclépiade présente une valeur de module de Young plus élevée que celle de la fibre de lin (+60 %), comme le montre la Table XIX. La soie d'Amérique sera donc plus rigide et résistera mieux à la déformation.

Table XIX : propriétés mécaniques des fibres d'asclépiade et des fibrilles de lin

Matériau	E. (GPa)		E _{spe} (GPa.cm ³ /g)		R _m (MPa)	
	Valeur	erreur	Valeur	erreur	Valeur	erreur
Asclépiade	11,1	2,3	37,0	8,9	171	7
Lin	4,18	2,3	2,8	1,6	115	6

Il est également intéressant de regarder le module de Young spécifique (module de Young en GPa divisé par la densité en g/cm³ du matériau), car c'est un indice de performance qui tient compte de la déformation élastique et de l'allègement. La fibre d'asclépiade va présenter de très bonnes propriétés mécaniques tout en possédant une densité plus faible que le lin : 0,2 g/cm³ pour l'asclépiade et 1,45 g/cm³ pour la fibre de lin. La contrainte à la rupture est également meilleure

pour l'asclépiade ce qui laisserait augurer que les composites à renforts d'asclépiade soient meilleurs.

La valeur la plus appropriée de la densité semble demeurer une valeur théorique calculée par différence de volume. Le diamètre d'une fibre peut être déterminé par observation directe (microscopie optique ou électronique), en optant pour un modèle de cylindre, il est alors possible de calculer le volume total occupé par une fibre. L'observation MEB permet d'estimer l'épaisseur du mur végétal et donc d'obtenir le pourcentage occupé par la cellule et celui occupé par le lumen. La densité de la paroi cellulaire est déterminée par un pycnomètre à gaz ($1,48 \text{ g/cm}^3$). Finalement en rapportant au volume total occupé par la fibre, la densité théorique de la fibre d'asclépiade est comprise entre $0,2$ et $0,3 \text{ g/cm}^3$. Cette valeur est cohérente avec le comportement des fibres dans l'air, l'eau ou l'huile. Les valeurs rapportées par la littérature suggéraient un comportement opposé à celui pouvant être observé en laboratoire.

Bien que le lin utilisé ici ait été testé sous forme de fibrille afin de le comparer à une fibre d'asclépiade, celui utilisé dans l'industrie se présente sous forme de fils, lui conférant ainsi de bien meilleures propriétés. Cela explique la nécessité et l'importance de l'étape de cardage afin que l'asclépiade reste compétitif.

6.2.1.2 Caractérisation thermique

La caractérisation thermique est nécessaire afin de savoir si l'asclépiade peut être utilisée dans les composites sans subir de dégradation (au moins jusqu'à 200°C), mais cela permet aussi de comprendre la dégradation des voiles lors des tests de flammes et des composites lors de leurs mises en forme.

La dégradation des fibres est étudiée par ATG-DSC. Comme le montre la Figure 22, l'asclépiade est thermiquement stable jusqu'à 200°C dans le cas d'une rampe à 10K/min , exception faite des pertes liées aux cires et de l'eau aux alentours de 100°C .

Le comportement de l'asclépiade est commun aux autres fibres naturelles [85], la dégradation des fibres et l'évaporation de l'eau se font aux alentours de 100°C , le

second pic, le plus important et le plus large, couvre à la fois la fin de la dégradation de l'hémicellulose et la dégradation de la cellulose. En effet, un épaulement est présent autour de 275 °C, ce pic est attribué à la dépolymérisation de l'hémicellulose, celle-ci se décompose sur une plage comprise entre 200 et 260 °C. L'épaulement se trouvant à la limite de cet intervalle et considérant l'action conjointe de la détérioration de la cellulose dans le même temps, le pic se trouvant vers 310 °C est donc attribué la décomposition de la cellulose. En réalité, la décomposition de cette dernière s'effectue sur une plage allant de 240 à 350 °C. Enfin, le dernier pic est celui de la lignine, sa plage de décomposition s'étend de 280 à 500 °C. Le début de la dégradation est difficilement observable puisqu'il correspond au maximum de destruction de la cellulose. Le pic de la lignine se situe donc vers 400 °C. Contrairement aux fibres comme le chanvre, le sisal ou la jute, le pic de la lignine est important du fait de sa grande présence dans l'asclépiade.

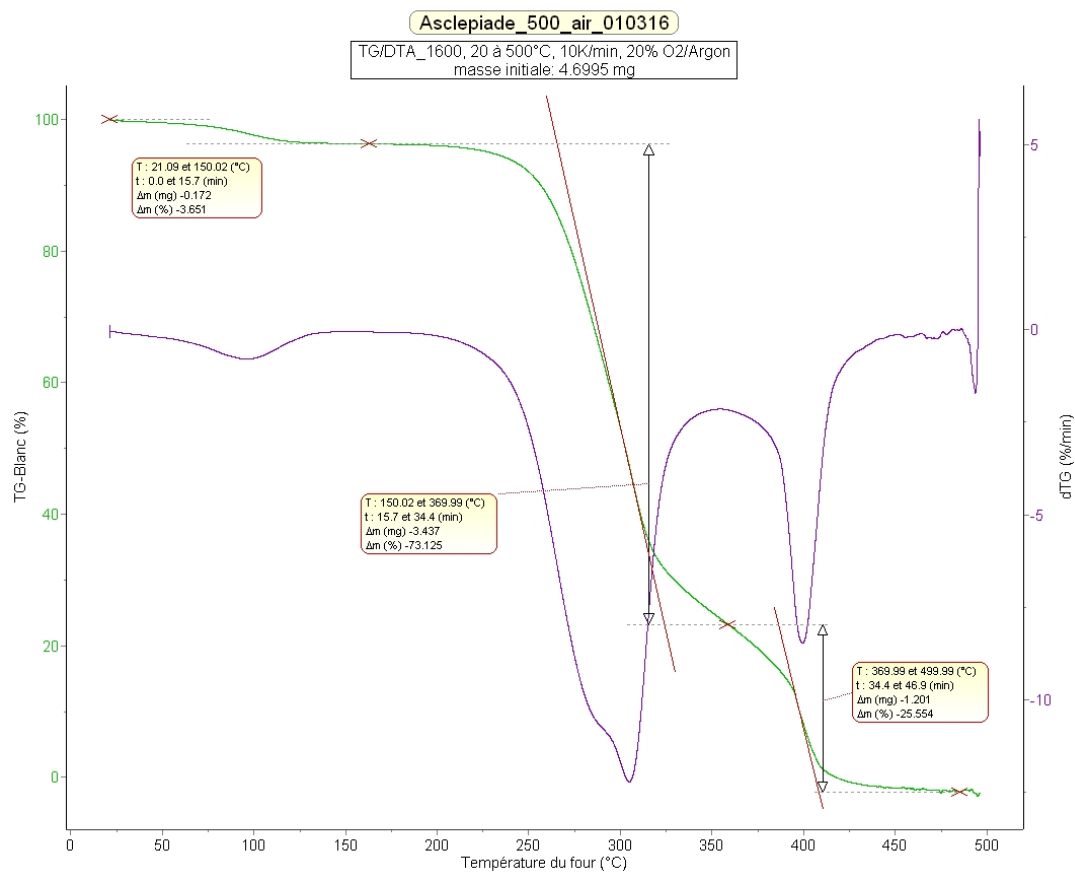


Figure 22 : dégradation thermique de l'asclépiade par ATG courbes TG-dTG

La Table XX résume les valeurs de températures et d'affiliation des composés.

Table XX : Résultats ATG

20-150 °C	150-370 °C	370-500 °C
3,6 % m	73.1% m	25.5% m
cire	Hémicellulose/cellulose	Lignine

Les tests ATG montrent une corrélation avec les valeurs de la littérature si on regroupe l'hémicellulose et la cellulose. De plus, les valeurs obtenues pour la caractérisation chimique indiquent également un taux de cellulose et d'hémicellulose égal à 70 % ce qui pourrait laisser penser que les erreurs dans ce protocole ont été commises sur l'extraction des cires, lignines et pectines.

6.2.2 Absorption d'huile

Les voiles non tissés proviennent de l'entreprise Protect-Style, Granby, QC, Canada

6.2.2.1 Tomographie

La tomographie permet de contrôler la dispersion des fibres dans le VNT. Comme le montre la Figure 23, le VNT présente une direction privilégiée due à sa fabrication. Malgré la première étape de thermoliage, les voiles présentent plusieurs interfaces pouvant nuire à ses propriétés mécaniques. On distingue clairement les voiles utilisés pour sa fabrication responsable de ces interfaces. En outre, la tomographie permet de juger la qualité des voiles. Les clichés montrent la présence de zones vides entre les voiles, de telles zones peuvent indiquer des défauts de fabrication.

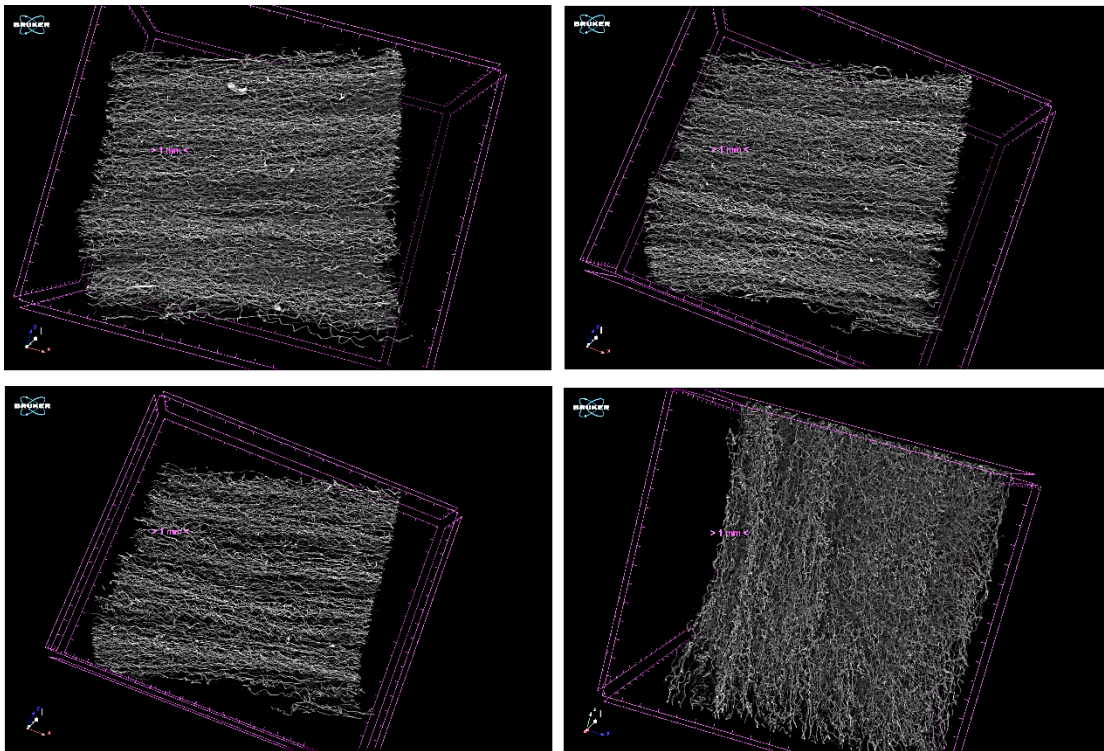


Figure 23 : Tomographie d'un VNT

Bien que ces vides soient peu importants pour la création de composites, ils présentent un problème pour les applications directement liées aux VNT. Pour les applications thermiques, il serait peut-être utile de contraindre le matériau en épaisseur lors de la première étape de thermoliage.

6.2.2.2 Absorption d'huile

Dans le cadre la coopération avec l'entreprise partenaire Protec-Style, plusieurs projets en lien avec les applications possibles de la fibre d'asclépiade ont vu le jour. Dans ce cas, les produits répondant à la problématique de l'absorption d'huile sont des produits commercialisés par l'entreprise Industries ENCORE 3 (St-Tite, Québec) [85] à base de fibre naturelle de kapok et cette étude concerne l'évaluation de leurs capacités ainsi qu'une éventuelle amélioration de produit. Des matériaux en vrac seront également testés : la fibre d'asclépiade, la fibre de kapok et le vareb, qui est un produit composé de plusieurs coproduits suite à la production, fibre et cosse.

L'objectif de ces essais d'absorption est de démontrer la capacité d'absorption, en litres d'huile, des produits offerts par *Industries ENCORE 3*. La capacité maximale d'absorption (« maximum containment efficiency ») des produits a été déterminée selon la norme ASTM F-716-09 [86], « Standard Test Methods for Sorbent Performance of Absorbent ».

Les produits mis à l'essai sont des enveloppes synthétiques sous forme de sac ou boudin contenant des matériaux en vrac à base de fibres de kapok. La capacité maximale d'absorption des produits (sac ou boudin) a été déterminée en additionnant la capacité d'absorption de la quantité totale du matériau en vrac contenue par le produit, à la capacité d'absorption de l'enveloppe du produit. Les capacités d'absorption ont été déterminées en suivant la norme ASTM F-716-09, « Standard Test Methods for Sorbent Performance of Absorbent », appliquée au matériau de type II (lousse) pour le matériau de vrac, et de type I (film) pour l'enveloppe. L'effet synergique entre l'enveloppe et le vrac a été négligé, bien qu'il soit significatif. La description des 4 différents produits (Figure 24) pour lesquels

la capacité maximale d'absorption a été déterminée est présentée dans la Table XXI.

Table XXI : capacité maximale d'absorption

Produit commercial	Type de vrac	Masse de vrac (g)	Matériau de l'enveloppe	Masse de l'enveloppe (g)
M4	Fibre kapok	96	Polyester	24
M7	Fibre kapok	124	Polypropylène	26
MP6	Fibre kapok	60	Polypropylène	55
M50	Fibre kapok	800	Polypropylène	55



Figure 24 : Produits HydroNature pour lesquels la capacité maximale d'absorption a été calculée

Les capacités maximales d'absorption en litres d'huile pour les produits (M4, M7, MP6 et M50) ont été calculées en additionnant la capacité maximale d'absorption des enveloppes à celle du contenu de matériau en vrac (fibres de kapok).

La Table XXII rapporte les valeurs de % M et de CMA pour les matériaux en vrac (fibres de kapok). La Table XXIII rapporte la capacité maximale d'absorption d'huile (en litres) de chacun des produits commerciaux HydroNature.

Table XXII Valeurs de % M et CMA pour les 3 matériaux en vrac

Matériau	% M	CMA (l/kg)
Asclépiade	5600	67
Kapok	5100	61
Vareb	1230	15

Table XXIII : CMA pour les différents produits HydroNature

Produit	CMA (l/kg) enveloppe	CMA (l/kg) vrac	CMA (l/kg) total
M4	0,6	5,9	6,5
M7	0,7	7,6	8,3
MP6	2,3	3,8	6,1
M50	1,5	49	50,5

Les résultats expérimentaux obtenus en vrac démontrent une capacité absorbante de la fibre de kapok dans les produits HydroNature de 51 fois son poids. Les résultats démontrent aussi que les capacités absorbantes des produits HydroNature sont conformes et même supérieures à la performance indiquée par le fabricant.

Ces tests ont été réalisés avec des fibres de kapok dû à un manque d'approvisionnement en fibre d'asclépiade. Toutefois, la littérature s'accorde à dire que les capacités de l'asclépiade sont identiques, voire supérieures. Les résultats montrent que la fibre d'asclépiade présente une capacité d'absorption supérieure à celle du kapok.

La suite de l'étude devra prendre en compte les paramètres tels que l'effet de synergie de l'absorption des sacs, la quantité optimale par sac en fonction de la forme et la densité associée ainsi que la rétention et les cycles d'absorption-réabsorption.

6.2.3 Création de matériaux à base d'asclépiade : VNT et composite

Comme le montre la Figure 25, après compression d'un seul voile non tissés, le lumen reste partiellement ouvert, voire totalement ouvert. Néanmoins, plusieurs cas de remplissage par la matrice polymère sont à signaler.

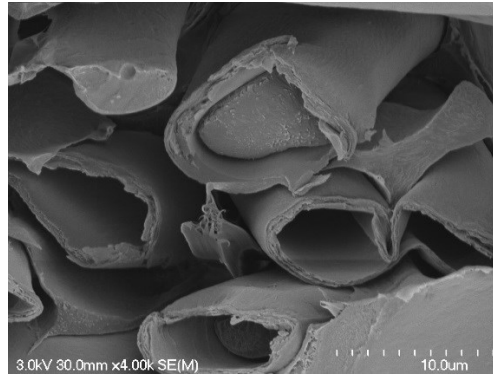


Figure 25 : Coupe transversale d'un composite

Les propriétés thermiques peuvent être testés sur les voiles non-tissés pour des applications textiles bio sources (vêtements, manteaux, etc.) et sur des composites pour des applications semi-structurales

6.2.3.1 Caractérisation mécanique

La caractérisation mécanique des composites a permis de montrer l'importance des étapes de préparations, notamment les paramètres en termes de densité et de pression appliquées. Les études préliminaires ont été menées avec pour référence un composite Lin/PP dans des proportions 50/50. L'objectif est d'atteindre les propriétés mécaniques en jouant sur la densité de matériau.

La Figure 26 permet de constater que les propriétés mécaniques en flexion du point de vue du module de flexion sont meilleures pour les composites fabriqués à base d'asclépiade. Néanmoins, la contrainte maximale est plus faible que pour la référence. Une augmentation de la densité permet de pallier à ce problème. Cependant, l'intérêt de l'asclépiade réside dans sa faible densité, les composites sont d'autant plus attractifs si la densité demeure faible.

Toutefois, la pression et la chaleur exercées tendent à remplir les lumens accessibles, comme visible sur la Figure 27. Mais ce phénomène n'est pas uniforme, les images montrent clairement la présence de lumens vides. Le second effet est celui de l'écrasement des fibres. Les lumens jouant un grand rôle dans les différentes propriétés isolantes, leurs remplissages ou l'écrasement nuit gravement à ces capacités. Le phénomène est également présent pour une densité moindre comme le montre la Figure 28, mais les fibres ne sont plus remplies par le polymère. Concrètement, l'ajout de fibres dans ces conditions pour les propriétés d'isolations est possible mais les propriétés mécaniques sont sensiblement affectés. Toutefois l'ajout des fibres brutes est une option limitée sans la présence du lumen car cela revient à ajouter une matière coûteuse sans gain. Le dernier aspect à aborder est celui de la délamination des fibres (Figure 29) à cause de l'état de surface lisse des fibres ce dernier présente peu d'accroches mécaniques susceptible de fournir une accroche efficace. Lors de la mise en condition les fibres vont donc avoir très peu d'interaction chimique et mécanique avec la matrice. Il en résulte la délamination des fibres. Le cliché montre des surfaces lisses où étaient placés les fibres, signes que le retrait des fibres s'est effectué sans difficultés. Enfin la dispersion des fibres est également à étudier. Cette dispersion est effectuée lors des étapes préliminaires et ne peut pas être modifiée par la suite mais il apparaît des amas de fibres alors que d'autres régions ne sont constituées que de matrice. Ces problèmes peuvent être en cause des mauvaises performances mécaniques des fibres. Un travail d'optimisation est donc nécessaire plusieurs points le long de la chaîne de production des composites.

Certaines améliorations peuvent toutefois être apportées en dehors. Le traitement des fibres afin de modifier la surface afin d'améliorer la compatibilité avec la matrice ou la création d'accroche mécanique par renforcement de la surface pourraient apporter d'intéressantes propriétés aux fibres d'asclépiade. Toutefois le premier problème à traiter est celui de l'ouverture des lumens. Sans la présence du lumen des fibres l'asclépiade revient à un matériau ligno-cellulosique standard, dans ces conditions son ajout dans une matrice présente peu d'intérêt.

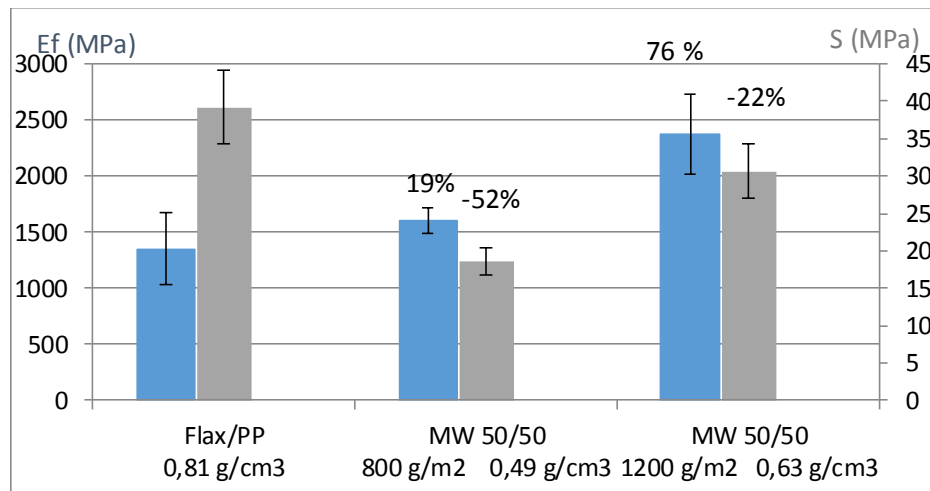


Figure 26 : comparaison des propriétés mécaniques en flexion

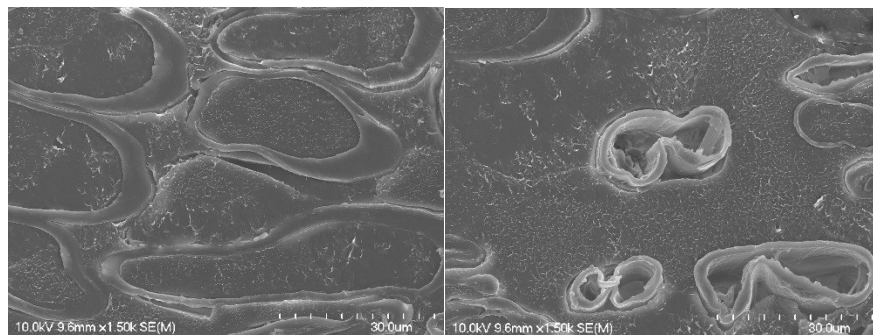


Figure 27 : vue en coupe d'un composite 50/50, 0,8 g/cm³ avec des lumens pleins (gauche) et écrasés (droite)

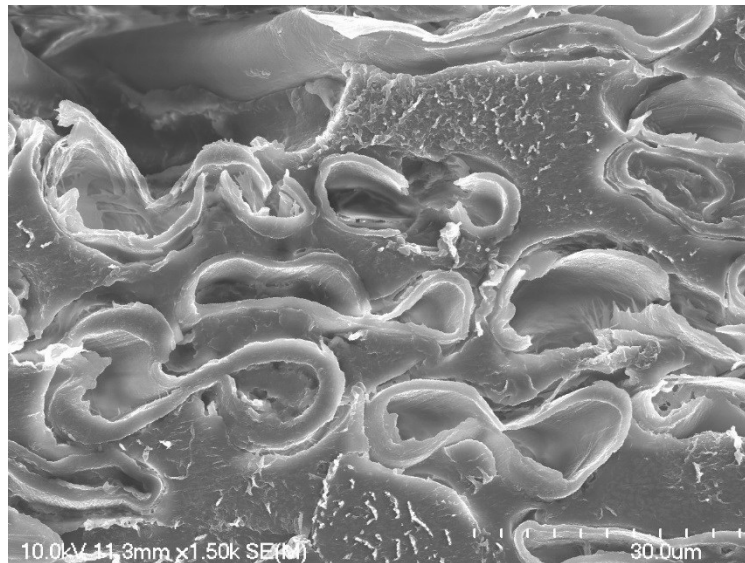


Figure 28 : Vue en coupe d'un composite 50/50 0.6 g/cm³

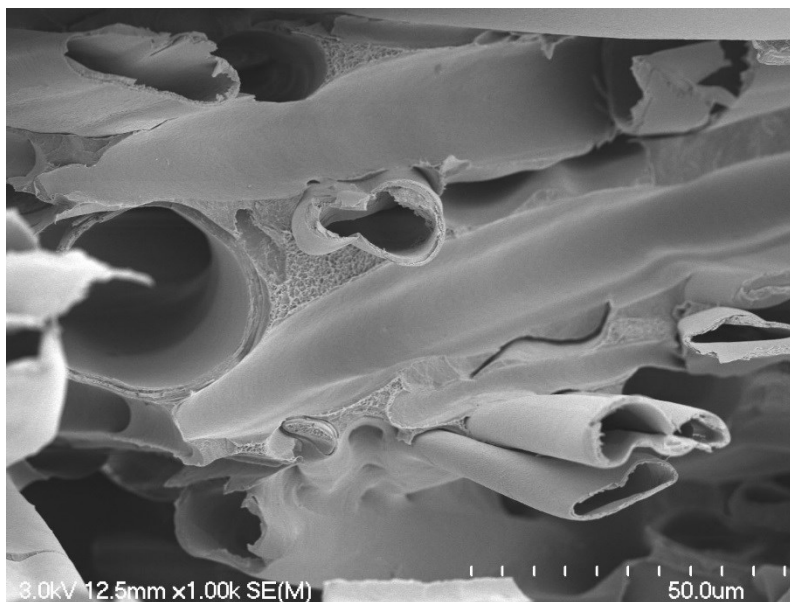


Figure 29 : Délamination des fibres

Les composites présentés ont été créés à partir de plusieurs VNT créant ainsi autant d'interfaces froides lors de la thermocompression et diminuant les propriétés. L'utilisation de VNT ne possédant pas d'interfaces préexistantes permettrait d'améliorer les propriétés en flexion.

Grâce à la collaboration de Protect-style, il est possible de créer de tels matériaux. En premier lieu, le plan d'expérience porterait sur la détermination de la meilleure

composition du composite. Les résultats actuels montrent que la composition 50/50 fournit les meilleurs résultats à l'heure actuelle (non montrés). Une fois la meilleure composition déterminée, la seconde étape sera celle de la détermination de la meilleure densité à une épaisseur donnée. Un contrôle dans le sens inverse sera également nécessaire à une épaisseur donnée afin de déterminer la meilleure composition et la meilleure densité.

6.2.3.2 Caractérisation thermique et résistance au feu des fibres d'asclépiade et des matériaux attenants

Ces tests ont été réalisés en collaboration avec l'entreprise Protec Style afin d'observer le comportement des VNT en fibre d'asclépiade face aux flammes. L'application industrielle serait de remplacer les fibres synthétiques actuellement en polyester par des VNT pour la réalisation de vêtements de protection biosourcés.

Dans le but de modéliser une situation réelle, les échantillons testés ont été réalisés de façon à simuler un bras. Sur la Figure 30 (gauche), on peut observer la structure de 2 types d'échantillons : l'ensemble fibre synthétique/téflon recouvre, selon l'expérience, un VNT en fibre d'asclépiade ou une couche de fibre en polyester. L'ensemble fibre synthétique/téflon est un tissu ignifuge utilisé actuellement dans la fabrication de vêtements de protection.

La Figure 30 (droite) présente deux autres types d'échantillons, cette fois-ci l'assemblage simule la composition d'un manteau de protection c'est-à-dire : un tissu ignifuge recouvrant soit une couche de tissu, feutre et VNT soit une couche de tissu, feutre et fibre synthétique en polyester. Tous les échantillons étaient en double afin de pouvoir tester différentes conditions d'essais. La présence d'une partie en polaire provient du fabricant, de la même façon, il faut noter que les motifs et les points de couture présents sur les tissus diffèrent pour l'asclépiade et le synthétique. Dans le cas de l'asclépiade, les motifs sont des lignes droites alors que dans le cas des fibres synthétiques des carreaux sont présents.

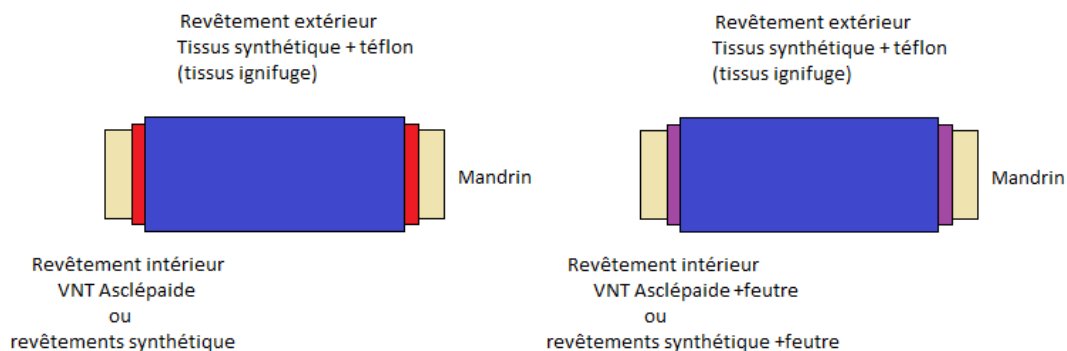


Figure 30 : structure des échantillons, essais comparatifs fibre d'asclépiade/synthétique (gauche), essais comparatifs sur les manteaux (droite).

Le Table XXIV présente les conditions opératoires, le gaz utilisé pour le brûleur est du méthane :

Table XXIV : plan d'expérience pour test de flamme

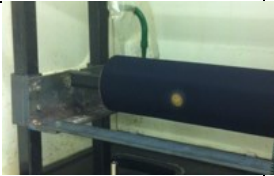




N°	Type d'échantillon	Temps d'exposition aux flammes (s)
1	VNT en fibre d'asclépiade	3
2	VNT en fibre d'asclépiade	9
3	Fibre synthétique en polyesters	9
4	Fibre synthétique en polyesters	3 + 3 + 3
5	Tissus + feutre + VNT	3 + 3 + 3
6	Tissus + feutre + VNT	3 + 3 + 3 + 3
7	Tissus + feutre + fibres synthétiques	3 + 3 + 3 + 3
8	Tissus + feutre + fibres synthétiques	3 + 3 + 3 + 3



La Table XXV donne les résultats et les images obtenus pour ces tests de flammes.

Les VNT résistent moins aux flammes que la couche de fibre synthétique en polyester, car il s'agit de fibres végétales, cependant seule la partie supérieure du matériau (en contact avec le tissu ignifuge) semble brûler, le « bras » reste donc à l'abri protégé par la partie intérieure de la couche d'asclépiade. De plus, la fibre synthétique a plutôt tendance à fondre et ainsi à coller sur les tissus ou sur le « bras », c'est pourquoi, dans l'optique d'une application pour des vêtements de protection, l'asclépiade pourrait présenter plusieurs avantages, notamment en évitant l'adhésion du polymère sur la peau. Ces tests avaient pour vocation de connaître le potentiel ignifugeant de l'asclépiade, des tests plus poussés sont

maintenant nécessaires. Grâce à l'utilisation de capteurs thermiques, il est possible de suivre l'évolution de la température à la surface du mandrin donnant ainsi une idée du comportement interne du manteau. Cependant, la première application de ces manteaux est la protection contre le froid, avec un système comparable ou d'un mannequin, avec une étude en chambre contrôlée, il serait pertinent d'observer le comportement dans les températures négatives. L'ajout d'un agent ignifugeant par Protec-Style suite à ces tests a permis d'améliorer les propriétés ignifugeantes des VNT à base d'asclépiade.

Table XXV : récapitulatif des résultats sur les tests de flamme

Échantillons	Observations	images
1 VNT	Pour un temps d'exposition aux flammes de 3 secondes, une brûlure superficielle est observable, mais le feu n'a pas traversé le tissu ignifuge (fibre synthétique et téflon). Le VNT en fibre d'asclépiade n'a donc pas été touché.	
2 VNT	Dans ces conditions (9 secs d'exposition), le feu s'est déclenché, l'échantillon a entièrement brûlé. La propagation du feu a eu lieu entre le tissu ignifuge et la partie supérieure du VNT. Les flammes n'ont pas traversé l'asclépiade en entier, protégeant ainsi le « bras ».	
3 Polyester	Pour cet échantillon le feu a pris, mais dès que le brûleur a été retiré la combustion s'est stoppée. La fibre synthétique n'a pas continué à brûler cependant le feu l'a totalement traversé. La zone représentant le « bras » n'a donc pas été protégée contre les flammes.	
4 Polyester	Après plusieurs expositions de 3 secondes aux flammes, le feu a attaqué le tissu ignifuge et très légèrement la fibre synthétique en polyester.	
5 «manteau» VNT	Le feu a pris à la troisième exposition aux flammes et le « manteau » a commencé à brûler. Le feu, à certains endroits, a traversé les différentes couches pour atteindre le « bras ». Les flammes se sont surtout propagées le long des coutures.	

6 « manteau » VNT	Cette fois-ci le feu ne s'est pas déclenché. Il y a simplement une brûlure superficielle (tissus ignifuges et partie supérieure du VNT). La zone protégeant le « bras » est restée intacte.	
7 « manteau » Polyester	Les prototypes n'ont pas brûlé, mais la couche en polyester a été atteinte. Dans les deux cas, cette dernière a fondu et donc collé entre elles les différentes couches de tissus. Le « bras » n'a donc pas été protégé des flammes.	
8 « manteau » Polyester		

6.3 Conclusion partielle

Ces études permettent de dégager plusieurs points d'intérêts sur les fibres tant sur la mise en place des applications que sur les problématiques attenantes :

- La mise en forme par cardage permet l'obtention de matériaux versatiles pouvant être adaptés à la situation désirée. Malgré la nécessité d'optimiser les processus de mise en forme pour obtenir des matériaux plus homogènes
- Obtention de composites moins dense que ceux utilisés actuellement dans l'industrie, avec des valeurs supérieures du module de flexion mais insuffisantes pour la contrainte en flexion.
- Les micrographies montrent une faible interface liée à un manque de compatibilité fibre/matrice.
- L'utilisation de l'asclépiade Syriaca a montré son potentiel en tant qu'absorbant pétrolier
- Les tests de flamme ont démontrés que la combustion de l'asclépiade ne formait pas de goutte de plastique lors de son utilisation comme produit textile malgré sa combustion.

En définitive ces études démontrent l'usage de la fibre d'asclépiade dans différents domaines. Toutefois son principal défi reste sa mise en forme.

7 Conclusion

L'objectif de cette maîtrise portait sur la caractérisation de la fibre et ses réactions face à différentes situations. Ces études ont été réalisées afin de caractériser cette soie et déterminer des voies de travaux avec l'asclépiade. Dans cette optique la fibre a été chimiquement caractérisée en termes de proportion massique par deux méthodes différentes propres aux fibres, la cristallinité de la cellulose ainsi que la surface de la fibre ont été étudiés. Finalement, plusieurs applications ont été explorées comme la mise en forme de la soie ainsi que celle de composite, l'absorption d'huile et les tests de flammes.

La première partie de ce mémoire fait un état de l'art sur les fibres naturelles ainsi que leurs utilisations. En présentant des fibres classiques connues et utilisés en recherche et en industrie tel que le coton, le lin ou le kapok des parallèles peuvent être dressés avec la soie d'asclépiade. Ces plantes présentent des similitudes du point de vue de la composition en termes de constituants mais également d'utilisation. L'utilisation de l'asclépiade a été travaillée afin de répondre à certaines problématiques comme l'absorption d'eau et la dégradation par les fibres. La seconde partie porte sur l'asclépiade en tant que plante et l'intérêt qui peuvent être apportés à sa culture mais aussi à sa mise en forme. Cette partie est industrielle et est seulement évoqué afin de comprendre le processus de transformation. Du fait de ses performances dans différent domaine l'asclépiade a su attirer l'attention, plusieurs groupes de recherches travaillent à la mise en place d'applications thermiques, acoustiques et structurales à base de fibre d'asclépiade.

Le chapitre suivant traite de la séparation et la détermination des composés constituants de la fibre. Les extractions effectuées montrent que la fibre est constituée de 40-45% de cellulose, 35-40% d'hémicellulose, 15 % de lignine, 3 % de sucres et 3 % de cires. L'indice de cristallinité a également été évalué pour la fibre brute et pour la cellulose extraite, celui-ci est compris entre 50 et 60% pour la fibre brute et 60 et 70% pour la cellulose extraite. L'état de surface de la fibre a également été étudié en proposant une procédure permettant un décirage de la

surface sans endommager les autres constituants. La dernière partie traite des applications à savoir la mise en forme et la formation de composite par thermocompression, l'absorption d'huile et les tests de flammes. Ces tests montrent le potentiel de la soie d'asclépiade dans différents domaines comme le bâtiment, l'automobile ou le textile.

Toutefois le développement de matériel à base d'asclépiade portera en premier sur une mise en forme homogène du matériau. Une attention particulière devra également être portée aux paramètres de mise en forme afin de conserver les lumens de l'asclépiade ouverts et ainsi profiter du maximum de ses propriétés. Le principal défaut des composites mit en forme était leurs faibles propriétés mécaniques ainsi que l'écrasement des fibres ou leurs remplissages. Dans les deux cas, le lumen est obstrué ce qui, dans le cas du composite allège la pièce finale mais d'autres renforts moins onéreux sont possibles que l'asclépiade dans ce cas. Le renfort de l'interface sera également un axe de recherche important du fait de l'importante délamination observée lors des essais mécaniques. Un ensimage de surface de la fibre ou un traitement de la matrice seront nécessaires afin d'améliorer les propriétés mécaniques. Du fait de la haute hydrophobicité des fibres, les traitements aqueux présentent plusieurs difficultés car même des fibres sans cires présentent une forme d'imperméabilité. Des traitements chimiques trop puissants sont également à proscrire car ils endommagent de façon irréversible la structure et le lumen de la fibre. L'utilisation d'autres matrices sous forme de fibre ou de résine pourrait également apporter de nouvelles pistes. Une résine suffisamment visqueuse pourrait ne pas pénétrer le lumen et permettre de les garder ouverts. L'usage de PLA permettrait également la création de composites 100% biosourcés. Enfin la durabilité et la dégradation des fibres seront à mettre en avant afin de connaître les usages à long terme de la fibre.

8 Références

- [1] O. Faruk, A. K. Bledzki, H.-P. Fink, and M. Sain, "Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 37, no. 11, pp. 1552–1596, 2012.
- [2] K. Pickering, *Properties and Performance of Natural-Fibre Composites*. Elsevier Science, 2008.
- [3] R. M. Rowell, "1 - Natural fibres: types and properties A2 - Pickering, Kim L," in *Properties and Performance of Natural-Fibre Composites*, Woodhead Publishing, 2008, pp. 3–66.
- [4] A. Stamboulis, C. A. Baillie, and T. Peijs, "Effects of environmental conditions on mechanical and physical properties of flax fibers," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 32, no. 8, pp. 1105–1115, 2001.
- [5] Z. N. Azwa, B. F. Yousif, A. C. Manalo, and W. Karunasena, "A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres," *Mater. Des.*, vol. 47, pp. 424–442, 2013.
- [6] D. N. Saheb and J. P. Jog, "Natural fiber polymer composites: A review," *Adv. Polym. Technol.*, vol. 18, no. 4, pp. 351–363, 1999.
- [7] A. C. O'SULLIVAN, "Cellulose: the structure slowly unravels," *Cellulose*, vol. 4, no. 3, pp. 173–207, 1997.
- [8] A. Ebringerová, "Structural diversity and application potential of hemicelluloses," in *Macromolecular Symposia*, 2005, vol. 232, no. 1, pp. 1–12.
- [9] B. C. Saha, "Hemicellulose bioconversion," *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 30, no. 5, pp. 279–291, 2003.
- [10] A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, "Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: An overview," *Compos. Interfaces*, vol. 8, no. 5, pp. 313–343, 2001.
- [11] F. I. Sadov, M. V. Korchagin, and A. I. Matetskii, "Chemical technology of fibrous materials," 1978.
- [12] E. Boghossian and L. D. Wegner, "Use of flax fibres to reduce plastic shrinkage cracking in concrete," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 30, no. 10, pp. 929–937, 2008.
- [13] D. B. Dittenber and H. V. S. GangaRao, "Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 43, no. 8, pp. 1419–1429, 2012.
- [14] L. Y. Mwaikambo and M. P. Ansell, "Mechanical properties of alkali treated plant fibres and their potential as reinforcement materials. I. hemp fibres," *J. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 8, pp. 2483–2496, 2006.

- [15] L. Y. Mwaikambo and M. P. Ansell, "Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 84, no. 12, pp. 2222–2234, 2002.
- [16] A. N. Netravali and C. M. Pastore, *Sustainable Composites: Fibers, Resins and Applications*. Destech Publications Incorporated, 2014.
- [17] A. Nourbakhsh, A. Ashori, and M. Kouhpayehzadeh, "Giant Milkweed (*Calotropis persica*) Fibers — A Potential Reinforcement Agent for Thermoplastics Composites," *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 28, no. 17, pp. 2143–2149, Jun. 2008.
- [18] Y. Y. Tye, K. T. Lee, W. N. Wan Abdullah, and C. P. Leh, "Potential of *Ceiba pentandra* (L.) Gaertn. (kapok fiber) as a resource for second generation bioethanol: Effect of various simple pretreatment methods on sugar production," *Bioresour. Technol.*, vol. 116, no. Supplement C, pp. 536–539, 2012.
- [19] A. Ashori and Z. Bahreini, "Evaluation of *Calotropis gigantea* as a Promising Raw Material for Fiber-reinforced Composite," *J. Compos. Mater.*, vol. 43, no. 11, pp. 1297–1304, 2009.
- [20] T. Karthik and R. Murugan, "Milkweed—A Potential Sustainable Natural Fibre Crop," in *Sustainable Fibres for Fashion Industry: Volume 2*, S. S. Muthu and M. Gardetti, Eds. Singapore: Springer Singapore, 2016, pp. 111–146.
- [21] Flax council of Canada, "Canada — A Flax Leader," 2016. [Online]. Available: <https://flaxcouncil.ca/resources/about-flax/canada-a-flax-leader/>.
- [22] A. R. Reed and P. T. Williams, "Thermal processing of biomass natural fibre wastes by pyrolysis," *Int. J. Energy Res.*, vol. 28, no. 2, pp. 131–145, 2004.
- [23] A. Shahzad, "Hemp fiber and its composites — a review," *J. Compos. Mater.*, vol. 46, no. 8, pp. 973–986, 2011.
- [24] V. K. B. Charles L. Webber III, "Kenaf Yield Components and Plant Composition," in *Trends in new crops and new uses*, A. ASHS Press VA, Ed. J. Janick and A. Whipkey (eds.), 2002, pp. 348–357.
- [25] E. S. M. James S. Han Sara J. Spielvogel, *Properties of kenaf from various cultivars, growth and pulping conditions*. Mississippi State University, 1999.
- [26] A. Ashori, "Pulp and paper from kenaf bast fibers," *Fibers Polym.*, vol. 7, no. 1, pp. 26–29.
- [27] T. Nishino and C. Baillie, *Natural fibre sources*. Cambridge CB1 6AH, England: Woodhead Publishing Limited, Abington Hall, Abington, 2004.
- [28] A. C. K. & G. Hinrichsen, "Processing and Characterization of Jute Fiber Reinforced Thermoplastic Polymers," *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 30, no. 5–6, 1991.
- [29] S. S. Muthu and M. Gardetti, *Sustainable Fibres for Fashion Industry*, no. v. 2.

Springer Singapore, 2016.

- [30] A. B. S. HASSAN K. SREENATH VINA W. YANG, MAHENDRA M. GHARIA, AND THOMAS W. JEFFRIES, "Enzymatic Polishing of Jute/Cotton Blended Fabrics," *J. Ferment. BIOENGINEERING*, vol. 81, no. 1, 1996.
- [31] A. K. Behera, S. Avancha, R. K. Basak, R. Sen, and B. Adhikari, "Fabrication and characterizations of biodegradable jute reinforced soy based green composites," *Carbohydr. Polym.*, vol. 88, no. 1, pp. 329–335, 2012.
- [32] V. P. Cyras Iannace, S., Kenny, J. M. , Vázquez, A., " Relationship between processing and properties of biodegradable composites based on PCL/starch matrix and sisal fibers," *Polym Compos*, no. 22, pp. 104–110, 2001.
- [33] F. de A. Silva, R. D. T. Filho, J. de A. M. Filho, and E. de M. R. Fairbairn, "Physical and mechanical properties of durable sisal fiber–cement composites," *Constr. Build. Mater.*, vol. 24, no. 5, pp. 777–785, 2010.
- [34] M. Jacob, S. Thomas, and K. T. Varughese, "Mechanical properties of sisal/oil palm hybrid fiber reinforced natural rubber composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 64, no. 7–8, pp. 955–965, 2004.
- [35] P. Van der Lugt, A. Van den Dobbelsteen, and J. J. A. Janssen, "An environmental, economic and practical assessment of bamboo as a building material for supporting structures," *Constr. Build. Mater.*, vol. 20, no. 9, pp. 648–656, 2006.
- [36] X. Londoño, G. C. Camayo, N. M. Riaño, and Y. López, "Characterization of the anatomy of *Guadua angustifolia* (Poaceae: Bambusoideae) culms," *Bamboo Sci. Cult. J. Am. Bamboo Soc.*, vol. 16, no. 1, pp. 18–31, 2002.
- [37] H. P. S. A. Khalil *et al.*, "The use of bamboo fibres as reinforcements in composites," *Biofiber Reinf. Compos. Mater.*, vol. 16, pp. 488–524, 2015.
- [38] S. Ramakrishna, J. Mayer, E. Wintermantel, and K. W. Leong, "Biomedical applications of polymer-composite materials: a review," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, no. 9, pp. 1189–1224, 2001.
- [39] B. Sharma, A. Gatóo, M. Bock, and M. Ramage, "Engineered bamboo for structural applications," *Constr. Build. Mater.*, vol. 81, pp. 66–73, 2015.
- [40] S. Biswas, S. Shahinur, M. Hasan, and Q. Ahsan, "Physical, mechanical and thermal properties of jute and bamboo fiber reinforced unidirectional epoxy composites," *Procedia Eng.*, vol. 105, pp. 933–939, 2015.
- [41] Q. Xu, K. Harries, X. Li, Q. Liu, and J. Gottron, "Mechanical properties of structural bamboo following immersion in water," *Eng. Struct.*, vol. 81, pp. 230–239, 2014.
- [42] J. G. Moroz, S. L. Lissel, and M. D. Hagel, "Performance of bamboo reinforced concrete masonry shear walls," *Constr. Build. Mater.*, vol. 61, pp. 125–137, 2014.

- [43] J. Wang, Y. Zheng, and A. Wang, "Superhydrophobic kapok fiber oil-absorbent: Preparation and high oil absorbency," *Chem. Eng. J.*, vol. 213, pp. 1–7, 2012.
- [44] T.-T. Lim and X. Huang, "Evaluation of hydrophobicity/oleophilicity of kapok and its performance in oily water filtration: Comparison of raw and solvent-treated fibers," *Ind. Crops Prod.*, vol. 26, no. 2, pp. 125–134, 2007.
- [45] J. Wang, Y. Zheng, and A. Wang, "Coated kapok fiber for removal of spilled oil," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 69, no. 1–2, pp. 91–96, 2013.
- [46] H. Xiang, D. Wang, H. Liua, N. Zhao, and J. Xu, "Investigation on sound absorption properties of kapok fibers," *Chinese J. Polym. Sci.*, vol. 31, no. 3, pp. 521–529, 2013.
- [47] M. M. Rahman and M. A. Khan, "Surface treatment of coir (*Cocos nucifera*) fibers and its influence on the fibers' physico-mechanical properties," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, no. 11–12, pp. 2369–2376, 2007.
- [48] S. Dumitriu, *Polysaccharides: structural diversity and functional versatility*. CRC press, 2004.
- [49] H. Yang, R. Yan, H. Chen, C. Zheng, D. H. Lee, and D. T. Liang, "In-Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose and Lignin," *Energy & Fuels*, vol. 20, no. 1, pp. 388–393, Jan. 2006.
- [50] Y. Seki, M. Sarikanat, K. Sever, and C. Durmuşkahya, "Extraction and properties of *Ferula communis* (chakshir) fibers as novel reinforcement for composites materials," *Compos. Part B Eng.*, vol. 44, no. 1, pp. 517–523, 2013.
- [51] M. Sain, S. H. Park, F. Suhara, and S. Law, "Flame retardant and mechanical properties of natural fibre–PP composites containing magnesium hydroxide," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 83, no. 2, pp. 363–367, 2004.
- [52] L. Mohammed, M. N. M. Ansari, G. Pua, M. Jawaid, and M. S. Islam, "A review on natural fiber reinforced polymer composite and its applications," *Int. J. Polym. Sci.*, vol. 2015, 2015.
- [53] P. R. HORNSBY, E. HINRICHSSEN, and K. TARVERDI, "Preparation and properties of polypropylene composites reinforced with wheat and flax straw fibres: Part II Analysis of composite microstructure and mechanical properties," *J. Mater. Sci.*, vol. 32, no. 4, pp. 1009–1015, 1997.
- [54] A. Kaushik, M. Singh, and G. Verma, "Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw," *Carbohydr. Polym.*, vol. 82, no. 2, pp. 337–345, 2010.
- [55] G. Frisoni *et al.*, "Natural Cellulose Fibers: Heterogeneous Acetylation Kinetics and Biodegradation Behavior," *Biomacromolecules*, vol. 2, no. 2, pp. 476–482, Jun. 2001.
- [56] M. S. Huda, L. T. Drzal, A. K. Mohanty, and M. Misra, "Effect of chemical

modifications of the pineapple leaf fiber surfaces on the interfacial and mechanical properties of laminated biocomposites,” *Compos. Interfaces*, vol. 15, no. 2–3, pp. 169–191, Jan. 2008.

- [57] Y. Xu, S. Kawata, K. Hosoi, T. Kawai, and S. Kuroda, “Thermomechanical properties of the silanized-kenaf/polystyrene composites,” *Express Polym. Lett.*, vol. 3, no. 10, pp. 657–664, 2009.
- [58] Y. Xie, C. A. S. Hill, Z. Xiao, H. Militz, and C. Mai, “Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 41, no. 7, pp. 806–819, 2010.
- [59] A. K. Bledzki, A. A. Mamun, A. Jaszkiwicz, and K. Erdmann, “Polypropylene composites with enzyme modified abaca fibre,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 70, no. 5, pp. 854–860, 2010.
- [60] Y. Seki, K. Sever, M. Sarikanat, H. A. Güleş, and I. H. Tavman, “The influence of oxygen plasma treatment of jute fibers on mechanical properties of jute fiber reinforced thermoplastic composites,” in *Proceedings of the 5th International Advanced Technologies Symposium (IATS’09)*, 2009.
- [61] A. Pizzi *et al.*, “High resin content natural matrix–natural fibre biocomposites,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 30, no. 2, pp. 235–240, 2009.
- [62] P. Methacanon, U. Weerawatsophon, N. Sumransin, C. Prahsarn, and D. T. Bergado, “Properties and potential application of the selected natural fibers as limited life geotextiles,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 82, no. 4, pp. 1090–1096, 2010.
- [63] D. R. Freitag, “Soil randomly reinforced with fibers,” *J. Geotech. Eng.*, vol. 112, no. 8, pp. 823–826, 1986.
- [64] S. M. Hejazi, M. Sheikhzadeh, S. M. Abtahi, and A. Zadhoush, “A simple review of soil reinforcement by using natural and synthetic fibers,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 30, no. Supplement C, pp. 100–116, 2012.
- [65] R. M. Rowell and J. Rowell, *Paper and composites from agro-based resources*. CRC press, 1996.
- [66] R. A. Holser and R. Harry-O’Kuru, “Transesterified milkweed (*Asclepias*) seed oil as a biodiesel fuel,” *Fuel*, vol. 85, no. 14–15, pp. 2106–2110, 2006.
- [67] B. Berkman, “Milkweed—a war strategic material and a potential industrial crop for sub-marginal lands in the United States,” *Econ. Bot.*, vol. 3, no. 3, pp. 223–239, 1949.
- [68] M. F. and M. M. S.J. Darbyshire and S. Research Branch Agriculture and Agri-Food Canada, *Common and scientific names of weeds in Canada*. 2000.
- [69] T. Karthik, “Studies on the spinnability of milkweed fibre blends and its influence on ring compact and rotor yarn characteristics,” Anna University, 2015.

- [70] N. Reddy and Y. Yang, "Non-traditional lightweight polypropylene composites reinforced with milkweed floss," *Polym. Int.*, vol. 59, no. 7, pp. 884–890, 2010.
- [71] F. Gauvin, C. Richard, and M. Robert, "Modification of bamboo fibers/bio-based epoxy interface by nano-reinforced coatings," *Polym. Compos.*, 2016.
- [72] H. Choi, "Needlepunched Cotton Nonwovens and Other Natural Fibers as Oil Cleanup Sorbents," *J. Environ. Sci. Heal. . Part A Environ. Sci. Eng. Toxicol.*, vol. 31, no. 6, pp. 1441–1457, 1996.
- [73] T. Karthik and R. Murugan, "Characterization and analysis of ligno-cellulosic seed fiber from Pergularia daemia plant for textile applications," *Fibers Polym.*, vol. 14, no. 3, pp. 465–472, 2013.
- [74] H. D. Knudsen, "Milkweed floss fiber for improving nonwoven products," in *TAPPI Nonwovens Conf.*, TAPPI Press, Atlanta, 1990.
- [75] X. Yang, L. Q. Huang, and L. Di Cheng, "Study on the structure and the properties of akund fiber," in *Applied Mechanics and Materials*, 2012, vol. 217, pp. 617–621.
- [76] R. Bodirlau, C.-A. Teaca, and I. Spiridon, "Enzymatic hydrolysis of Asclepias syriaca fibers in the presence of ionic liquids," *Monatshefte für Chemie - Chem. Mon.*, vol. 141, no. 9, pp. 1043–1048, 2010.
- [77] F. W. Barth and T. E. Timell, "The Constitution of a Hemicellulose from Milkweed (Asclepias syriaca) Floss," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, no. 23, pp. 6320–6325, 1958.
- [78] T. E. Timell and J. L. Snyder, "Molecular Properties of Milkweed Cellulose," *Text. Res. J.*, vol. 25, no. 10, pp. 870–874, Oct. 1955.
- [79] I. Spiridon, C. A. Teaca, and R. Bodîrlău, "Structural changes evidenced by FTIR spectroscopy in cellulose materials after pre-treatment with ionic liquid and enzymatic hydrolysis," *BioResources*, vol. 6, no. 1, 2011.
- [80] P. Gu, R. K. Hessley, and W.-P. Pan, "Thermal characterization analysis of milkweed flos," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 24, no. 2, pp. 147–161, 1992.
- [81] E. T. N. Bisanda and M. P. Ansell, "The effect of silane treatment on the mechanical and physical properties of sisal-epoxy composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 2, pp. 165–178, 1991.
- [82] A. K. Mohanty, M. A. Khan, and G. Hinrichsen, "Surface modification of jute and its influence on performance of biodegradable jute-fabric/Biopol composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 60, no. 7, pp. 1115–1124, 2000.
- [83] G. K. Mani, J. B. B. Rayappan, and D. K. Bisoyi, "Synthesis and characterization of kapok fibers and its composites," *J. Appl. Sci.*, vol. 12, no. 16, p. 1661, 2012.
- [84] M. A. Abdullah, A. U. Rahmah, and Z. Man, "Physicochemical and sorption characteristics of Malaysian Ceiba pentandra (L.) Gaertn. as a natural oil sorbent,"

J. Hazard. Mater., vol. 177, no. 1–3, pp. 683–691, 2010.

- [85] J. R. Porter, "Evaluation of washing procedures for pollution analysis of *Ailanthus altissima* leaves," *Environ. Pollut. Ser. B, Chem. Phys.*, vol. 12, no. 3, pp. 195–202, 1986.
- [86] A. Wyttenbach and L. Tobler, "The seasonal variation of 20 elements in 1st and 2nd year needles of Norway spruce, *Picea abies* (L.) Karst," *Trees*, vol. 2, no. 1, pp. 52–64, 1988.
- [87] L. Tobler, A. Wyttenbach, and S. Bajo, "Influence of geological setting and exposure age on aerosols on the surface of spruce needles," *J. Aerosol Sci.*, vol. 22, pp. S561–S564, 1991.
- [88] J.-M. Park, S. T. Quang, B.-S. Hwang, and K. L. DeVries, "Interfacial evaluation of modified Jute and Hemp fibers/polypropylene (PP)-maleic anhydride polypropylene copolymers (PP-MAPP) composites using micromechanical technique and nondestructive acoustic emission," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 66, no. 15, pp. 2686–2699, 2006.
- [89] S. Kalia, K. Thakur, A. Celli, M. A. Kiechel, and C. L. Schauer, "Surface modification of plant fibers using environment friendly methods for their application in polymer composites, textile industry and antimicrobial activities: a review," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 1, no. 3, pp. 97–112, 2013.
- [90] B. Y. Chung *et al.*, "Flame-resistant kapok fiber manufactured using gamma ray," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 78, no. 7–8, pp. 513–515, 2009.
- [91] J. Holbery and D. Houston, "Natural-fiber-reinforced polymer composites in automotive applications," *JOM*, vol. 58, no. 11, pp. 80–86, 2006.
- [92] G. D. B. Chama Ajay Srinivas, "Mechanical and Machining Characteristics of *Calotropis Gigantea* Fruit Fiber Reinforced Plastics," *Int. J. Eng. Res. Technol.*, vol. 2, no. 6, pp. 1524–1530, 2013.
- [93] J. M. Anderson and M. S. Shive, "Biodegradation and biocompatibility of PLA and PLGA microspheres," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 64, pp. 72–82, 2012.
- [94] G. S. Bhat, P. Gulgunje, and K. Desai, "Development of structure and properties during thermal calendaring of polylactic acid (PLA) fiber webs," *Express Polym. Lett.*, vol. 2, no. 1, pp. 49–56, 2008.
- [95] W. Y. Jing Gao Ning Pan, "Structures and Properties of the Goose Down as a Material for Thermal Insulation," *Text. Res. J.*, vol. 77, no. 8, pp. 617–626, 2007.
- [96] M. Sayanjali Jasbi, H. Hasani, A. Zadhoush, and S. Safi, "Effect of alkali treatment on mechanical properties of the green composites reinforced with milkweed fibers," *J. Text. Inst.*, vol. 109, no. 1, pp. 24–31, Jan. 2018.
- [97] K. B. Brian R. George, "A history of the use of feathers in textile applications," in

Sustainable Composites Fibers, Resins and Applications, C. M. P. Anil N. Netravali, Ed. DEStech Publications, Inc., 2015.

- [98] M. Z. Sanaz Hassanzadeh Hossein Hasani, "An Investigation into Acoustic Properties of Lightly Needled Estabragh Nonwovens Using the Taguchi Method," *J. Eng. Fiber. Fabr.*, vol. 9, no. 3, 2014.
- [99] Z. M. Hasani H Zare M and Hassanzadeh S, "Evaluating the Acoustic Properties of Estabragh (Milkweed)/Hollow- Polyester Nonwovens vfor Automotive Applications," *J. Text. Sci. Eng.*, vol. 4, no. 3, 2014.
- [100] P. Ganesan and T. Karthik, "Development of acoustic nonwoven materials from kapok and milkweed fibres," *J. Text. Inst.*, 2015.
- [101] S. A. S. Patricia Cox Crews Lisa T. Woepel, Elizabeth A. McCullough, "Evaluation of Milkweed Floss as an Insulative Fill Material," *Text. Res. J.*, vol. 61, no. 4, pp. 203–210, 1991.
- [102] H. M. Choi and R. M. Cloud, "Natural sorbents in oil spill cleanup," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 4, pp. 772–776, 1992.
- [103] M. Bakhtiari, H. Hasani, M. Zarrebini, and S. Hassanzadeh, "Investigation of the thermal comfort properties of knitted fabric produced from Estabragh (Milkweed)/cotton-blended yarns," *J. Text. Inst.*, vol. 106, no. 1, pp. 47–56, Jan. 2015.
- [104] R. S. Rengasamy, D. Das, and C. Praba Karan, "Study of oil sorption behavior of filled and structured fiber assemblies made from polypropylene, kapok and milkweed fibers," *J. Hazard. Mater.*, vol. 186, no. 1, pp. 526–532, 2011.
- [105] C. Longo, M. Savaris, M. Zeni, R. N. Brandalise, and A. M. C. Grisa, "Degradation study of polypropylene (PP) and bioriented polypropylene (BOPP) in the environment," *Mater. Res.*, vol. 14, pp. 442–448, 2011.
- [106] B. A. K. A. Gain L. Louis, "Cotton/Milkweed Blends: A Novel Textile Product," *Text. Res. J.*, vol. 57, no. 6, pp. 339–345, 1987.
- [107] D. Sedan *et al.*, "Effect of calcium rich and alkaline solutions on the chemical behaviour of hemp fibres," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 22, pp. 9336–9342, 2007.
- [108] C. M. Conrad, "Determination of wax in cotton fiber A new alcohol extraction method," *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, vol. 16, no. 12, pp. 745–748, 1944.
- [109] Y. Liu and H. Hu, "X-ray diffraction study of bamboo fibers treated with NaOH," *Fibers Polym.*, vol. 9, no. 6, pp. 735–739, 2008.
- [110] L. N. Ludueña, A. Vecchio, P. M. Stefani, and V. A. Alvarez, "Extraction of cellulose nanowhiskers from natural fibers and agricultural byproducts," *Fibers Polym.*, vol. 14, no. 7, pp. 1118–1127, 2013.

- [111] Y. Nakai, E. Fukuoka, S. Nakajima, and J. Hasegawa, "Crystallinity and Physical Characteristics of Microcrystalline Cellulose," *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, vol. 25, no. 1, pp. 96–101, 1977.
- [112] L. Segal, J. J. Creely, A. E. Martin, and C. M. Conrad, "An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer," *Text. Res. J.*, vol. 29, no. 10, pp. 786–794, Oct. 1959.
- [113] S. Park, J. O. Baker, M. E. Himmel, P. A. Parilla, and D. K. Johnson, "Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance," *Biotechnol. Biofuels*, vol. 3, no. 1, p. 10, 2010.
- [114] A. P. Dadi, C. A. Schall, and S. Varanasi, "Mitigation of cellulose recalcitrance to enzymatic hydrolysis by ionic liquid pretreatment," *Appl. Biochem. Biotechnol.*, pp. 407–421, 2007.
- [115] M. El-Sakhawy and M. L. Hassan, "Physical and mechanical properties of microcrystalline cellulose prepared from agricultural residues," *Carbohydr. Polym.*, vol. 67, no. 1, pp. 1–10, 2007.
- [116] S. Vyas, S. D. Pradhan, N. R. Pavaskar, and A. Lachke, "Differential thermal and thermogravimetric analyses of bound water content in cellulosic substrates and its significance during cellulose hydrolysis by alkaline active fungal cellulases," *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 118, no. 1–3, p. 177, 2004.
- [117] P. L. Granja, L. Pouységu, M. Pétraud, B. De Jéso, C. Baquey, and M. A. Barbosa, "Cellulose phosphates as biomaterials. I. Synthesis and characterization of highly phosphorylated cellulose gels," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 82, no. 13, pp. 3341–3353, Dec. 2001.
- [118] F. M. Gama and M. Mota, "Enzymatic Hydrolysis of Cellulose (I): Relationship between Kinetics and Physico-Chemical Parameters," *Biocatal. Biotransformation*, vol. 15, no. 3, pp. 221–236, Jan. 1997.
- [119] J. C. Hsu and M. H. Penner, "Preparation and utilization of cellulose substrates regenerated after treatment with hydrochloric acid," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 39, no. 8, pp. 1444–1447, 1991.
- [120] S. Park, D. K. Johnson, C. I. Ishizawa, P. A. Parilla, and M. F. Davis, "Measuring the crystallinity index of cellulose by solid state ¹³C nuclear magnetic resonance," *Cellulose*, vol. 16, no. 4, pp. 641–647, 2009.
- [121] F. Dourado, F. M. Gama, E. Chibowski, and M. Mota, "Characterization of cellulose surface free energy," *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 10, pp. 1081–1090, 1998.
- [122] S. Zhang, W. T. Winter, and A. J. Stipanovic, "Water-activated cellulose-based electrorheological fluids," *Cellulose*, vol. 12, no. 2, pp. 135–144, 2005.
- [123] J. Sottys, Z. Lisowski, and J. Knapczyk, "X-ray diffraction study of the crystallinity

index and the structure of the microcrystalline cellulose," *Acta Pharm. Technol.*, vol. 30, no. 2, pp. 174–181, 1984.

- [124] A. M. Plonka, "Characteristics of microcrystalline and microfibrillar celluloses," *Cellul. Chem. Technol.*, vol. 16, pp. 473–483, 1982.
- [125] K. Leppänen, S. Andersson, M. Torkkeli, M. Knaapila, N. Kotelnikova, and R. Serimaa, "Structure of cellulose and microcrystalline cellulose from various wood species, cotton and flax studied by X-ray scattering," *Cellulose*, vol. 16, no. 6, p. 999, 2009.
- [126] N. Terinte, R. Ibbett, and K. C. Schuster, "Overview on Native Cellulose and Microcrystalline Cellulose I Structure Studied By X-Ray Diffraction (WAXD): Comparison Between Measurement Techniques," *Lenzinger Berichte*, vol. 89, pp. 118–131, 2011.
- [127] R. Teeäär, R. Serimaa, and T. Paakkarl, "Crystallinity of cellulose, as determined by CP/MAS NMR and XRD methods," *Polym. Bull.*, vol. 17, no. 3, pp. 231–237, 1987.
- [128] E.-L. Hult, T. Iversen, and J. Sugiyama, "Characterization of the supermolecular structure of cellulose in wood pulp fibres," *Cellulose*, vol. 10, no. 2, pp. 103–110, 2003.
- [129] J. He, S. Cui, and S. Wang, "Preparation and crystalline analysis of high-grade bamboo dissolving pulp for cellulose acetate," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 107, no. 2, pp. 1029–1038, 2008.
- [130] C. J. Garvey, I. H. Parker, and G. P. Simon, "On the Interpretation of X-Ray Diffraction Powder Patterns in Terms of the Nanostructure of Cellulose I Fibres," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 206, no. 15, pp. 1568–1575, Aug. 2005.
- [131] G. Jayme and H. Knolle, "The empirical X-ray determination of the degree of crystallinity of cellulosic material," *Papier*, vol. 18, pp. 249–255, 1964.
- [132] M. Jumaa, F. El Saleh, I. Hassan, B. W. Müller, and P. Kleinebudde, "Influence of cellulose type on the properties of extruded pellets. Part I. Physicochemical characterisation of the cellulose types after homogenisation," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 278, no. 7, pp. 597–607, 2000.
- [133] J. Wang, Y. Zheng, and A. Wang, "Effect of kapok fiber treated with various solvents on oil absorbency," *Ind. Crops Prod.*, vol. 40, pp. 178–184, 2012.
- [134] P. Garside and P. Wyeth, "Identification of Cellulosic Fibres by FTIR Spectroscopy," *Stud. Conserv.*, vol. 48, no. 4, pp. 269–275, 2003.
- [135] M. Fan, D. Dai, and B. Huang, "Fourier transform infrared spectroscopy for natural fibres," in *Fourier Transform-Materials Analysis*, InTech, 2012.
- [136] S. L. Favaro, T. A. Ganzerli, A. G. V de Carvalho Neto, O. Da Silva, and E. Radovanovic, "Chemical, morphological and mechanical analysis of sisal fiber-

reinforced recycled high-density polyethylene composites.," *eXPRESS Polym. Lett.*, vol. 4, no. 8, 2010.

- [137] J. G. Gwon, S. Y. Lee, G. H. Doh, and J. H. Kim, "Characterization of chemically modified wood fibers using FTIR spectroscopy for biocomposites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 116, no. 6, pp. 3212–3219, Jun. 2010.
- [138] K. Kavkler, N. Gunde-Cimerman, P. Zalar, and A. Demšar, "FTIR spectroscopy of biodegraded historical textiles," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, no. 4, pp. 574–580, 2011.
- [139] E. Doelker, R. Gurny, J. Schurz, A. János, and N. Matin, "Degrees of crystallinity and polymerization of modified cellulose powders for direct tableting," *Powder Technol.*, vol. 52, no. 3, pp. 207–213, 1987.
- [140] O. M. Y. Koo and P. W. S. Heng, "The Influence of Microcrystalline Cellulose Grade on Shape and Shape Distributions of Pellets Produced by Extrusion-Spheronization," *Chem. Pharm. Bull.*, vol. 49, no. 11, pp. 1383–1387, 2001.
- [141] S. Park, J. O. Baker, M. E. Himmel, P. A. Parilla, and D. K. Johnson, "Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance," *Biotechnol. Biofuels*, vol. 3, no. 1, p. 10, 2010.
- [142] R. C. Rowe, A. G. McKillop, and D. Bray, "The effect of batch and source variation on the crystallinity of microcrystalline cellulose," *Int. J. Pharm.*, vol. 101, no. 1, pp. 169–172, 1994.
- [143] A. Thygesen, J. Oddershede, H. Lilholt, A. B. Thomsen, and K. Ståhl, "On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres," *Cellulose*, vol. 12, no. 6, p. 563, 2005.
- [144] E. N. J. Ford, S. K. Mendon, S. F. Thames, and J. W. Rawlins, "X-ray Diffraction of Cotton Treated with Neutralized Vegetable Oil-based Macromolecular Crosslinkers," *J. Eng. Fabr. Fibers*, vol. 5, no. 1, 2010.
- [145] M. A. Moharram and O. M. Mahmoud, "X-ray diffraction methods in the study of the effect of microwave heating on the transformation of cellulose I into cellulose II during mercerization," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 105, no. 5, pp. 2978–2983, Sep. 2007.
- [146] M. Sasaki, T. Adschiri, and K. Arai, "Production of Cellulose II from Native Cellulose by Near- and Supercritical Water Solubilization," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 51, no. 18, pp. 5376–5381, Aug. 2003.
- [147] J. Astruc, M. Nagalakshmaiah, G. Laroche, M. Grandbois, S. Elkoun, and M. Robert, "Isolation of Cellulose-II Nanospheres from Flax Stems and their Physical and Morphological Properties," *Carbohydr. Polym.*
- [148] E. Small, "49. Milkweeds – a sustainable resource for humans and butterflies,"

Biodiversity, vol. 16, no. 4, pp. 289–303, Oct. 2015.

- [149] S. Hassanzadeh, H. Hasani, and M. Zarrebini, “Analysis and prediction of the noise reduction coefficient of lightly-needled Estabragh/polypropylene nonwovens using simplex lattice design,” *J. Text. Inst.*, vol. 105, no. 3, pp. 256–263, 2014.